

**Eine neue Synthese  
von Dibenzonorcaradienen und einige  
ihrer Reaktionen**

von  
**Herbert Morper**  
aus  
**Bamberg**

1969 № 277







# **Eine neue Synthese von Dibenzonorcaradienen und einige ihrer Reaktionen**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur  
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

**Herbert Morper**

aus

**Bamberg**

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-  
lichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 11. 6. 1969

Dekan : Professor Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter : Professor Dr. H. J. Bestmann

Zweitberichterstatter : Professor Dr. G. Hesse

Dem Andenken an meinen Vater  
gewidmet

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich herzlich für das große Interesse an dieser Arbeit, sowie für seine Bereitwilligkeit, mir zu jeder Zeit mit wertvollen Anregungen und Ratschlägen zur Seite zu stehen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 1966 bis Februar 1969 im Institut für Organische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

# Inhaltsübersicht

## I. Einleitung

## II. Allgemeiner Teil

|                                            |       |
|--------------------------------------------|-------|
| Reaktionen der Carbene mit Einfachbin-     | Seite |
| dungen                                     | 1     |
| Reaktionen der Carbene mit Mehrfach-       |       |
| bindungen                                  | 2     |
| Allgemeines über Ketocarbene               | 4     |
| Triphenylphosphinalkylene und einige ihrer |       |
| Reaktionen:                                |       |
| Struktur und Reaktivität                   | 5     |
| Darstellung der Phosphinalkylene           | 6     |
| Reaktionen der Phosphinalkylene mit        |       |
| elektrophilen Reagenzien                   | 7     |
| Wittig Reaktion                            | 8     |
| Reaktionen mit der CC-Doppelbindung        | 9     |

## III. Spezieller Teil

|                                             |    |
|---------------------------------------------|----|
| Darstellung von 7-Phenyl-7-Benzoyl          | 14 |
| 2,3,4,5 dibenzonorcaradien                  |    |
| Darstellung von 7-Methyl-7-Acetyl           |    |
| 2,3,4,5 dibenzonorcaradien                  | 20 |
| Umsetzung von Diphenyl-2,2'-bis-(methylen-  |    |
| triphenylphosphoran mit Acenaphthenchinon   | 31 |
| Umsetzung mit Campherchinon                 | 34 |
| Umsetzung von Naphthalin-1,8-bis-(methylen- |    |
| triphenylphosphoran) mit Acenaphthenchinon  | 37 |
| Isomerisierung des 7-Phenyl-7-Benzoyl       |    |
| 2,3,4,5 dibenzonorcaradiens durch           |    |
| Thermolyse                                  | 40 |

|                                                                                                                 |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Darstellung von $\alpha$ -(9-Phenanthryl)-dibenzyl                                                              | Seite |
| durch Clemmensen Reduktion                                                                                      | 49    |
| Lithiumalanat-Reduktion des Phenanthro-<br>benzylphenylketons                                                   | 52    |
| cis-9-Phenanthrylstilben                                                                                        | 56    |
| Umsetzung des 9-Phenanthrylstilbens mit<br>Lithium                                                              | 58    |
| Oxydation zu 1,10 Dibenzoylphenanthren                                                                          | 62    |
| 4,5-Diphenyl-Acephenanthren                                                                                     | 68    |
| Dehydrierung zum 4,5-Diphenylacephenanthry-<br>len mit N-Bromsuccinimid                                         | 75    |
| Bromierung des 4,5-Diphenylcyclopenta-<br>phenanthrens                                                          | 76    |
| Hydrierung des 4,5-Diphenyl-Ace-<br>phenanthrens                                                                | 78    |
| Dehydratisierung mit Trifluoressig-<br>säure                                                                    | 79    |
| 7-Phenyl-7-Hydroxybenzyl 2,3,4,5 dibenzo-<br>norcaradien                                                        | 85    |
| Dehydratisierung von 7-Phenyl-7-Hydroxy-<br>benzyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradien zum<br>trans 9-Phenanthrylstilben | 87    |
| Wolff-Kishner-Reduktion des 7-Phenyl-<br>7-Benzoyl-2,3,4,5 dibenzonorcaradiens                                  | 90    |
| Umsetzung zum Tosylhydrazon des<br>7-Phenyl-7-Benzoyl 2,3,4,5 dibenzo-<br>norcaradiens                          | 99    |
| Bamford-Stevens-Reaktion des 7-Phenyl-<br>7-Benzoyl-2,3,4,5 dibenzonorcaradien-<br>tosylhydrazons               | 101   |

#### IV. Experimenteller Teil

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| Beschreibung der Versuche | 121 |
|---------------------------|-----|

#### V. Zusammenfassung

|     |
|-----|
| 150 |
|-----|

## I. Einleitung

Triphenylphosphonalkylene setzen sich nicht nur unter nucleophilem Angriff an die polarisierte C = O Doppelbindung in einer Wittig-Reaktion um, sondern reagieren auch nucleophil mit aktivierten C = O Doppelbindungen. Aus Arbeiten von H. J. Bestmann und F. Seng <sup>1)</sup> geht hervor, daß sich ein primär gebildetes Betain in einer Sekundärreaktion unter Cyclopropanringschluß stabilisieren kann.

In der vorliegenden Arbeit wird diese Reaktion auf die Umsetzung von Diphenyl-2,2 -bis-(methylen triphenylphosphoran) mit 1,2 Diketonen übertragen, wobei in einer intramolekularen Reaktion Dibenzonorcaradienderivate <sup>2)</sup> gebildet werden. Diese Dibenzonorcaradienverbindungen dienen als Ausgangsprodukt für eine Reihe weiterer Umsetzungen, über deren Verlauf berichtet wird. Dabei werden die Strukturen einiger bisher unbekannter Substanzen aufgeklärt und die dabei auftretenden mechanistischen Probleme diskutiert.

Im allgemeinen Teil wird zunächst kurz auf Umsetzungen mit Carbenen eingegangen, deren Addition an aromatische Doppelbindungen zu Norcaradienderivaten führt. Anschließend folgt ein Überblick über die wichtigsten, mit den durchgeführten Versuchen, im Zusammenhang stehenden Reaktionen der Phosphinalkylene.

---

1) H. J. Bestmann und F. Seng Angew. Chem. 74, 154 (1962)

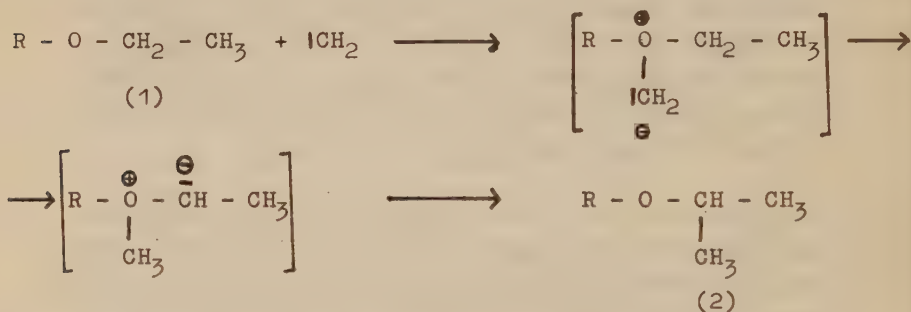
2) H. J. Bestmann und H. Morper Angew. Chem. 79, 578 (1967)

## II. Allgemeiner Teil

Aliphatische Diazoverbindungen spalten bei der Pyrolyse, beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht oder in Gegenwart von Katalysatoren wie Kupfer-(I)-verbindungen ihren Stickstoff ab. 3) 4) 5) 6) Die bei dieser Reaktion entstehenden Carbene gehen in Abwesenheit von elektrophilen Reaktionspartnern eine Dimerisierung oder eine Polymerisation ein. Sind dagegen z.B. Substanzen mit Doppel- und Dreifachbindungen vorhanden, so addieren sie sich an diese in einer 1,1-Cycloaddition unter Cyclopropanringbildung.

Es soll hier auf die wichtigsten Reaktionen der Carbene kurz eingegangen werden:

I. Die Reaktionen mit Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen werden primär als Addition von Methylen an ein freies Elektronen-paar des Sauerstoffes und nachfolgende Umlagerung betrachtet. 7)



Weiterhin kennt man auch Einschiebsreaktionen in die Kohlenstoff-Wasserstoff- und Kohlenstoff-Halogen-Bindungen 8) und Additionen von Methylen an organometallische Verbindungen. 9)

3) H. Staudinger, O. Kupfer Ber. deut. chem. Ges. 45, 501 (1912)

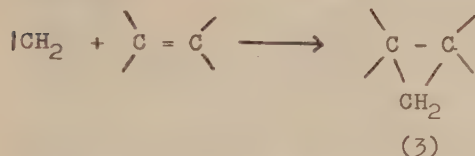
4) B. S. Rabinovitch, D. W. Setser J. Amer. chem. Soc. 83, 750 (1961)

5) M. F. Dull, P. G. Abend J. Amer. chem. Soc. 81, 2588 (1959)

## II. Viel wichtiger sind die Reaktionen mit Mehrfachbindungen:

### 1. Addition an Olefine:

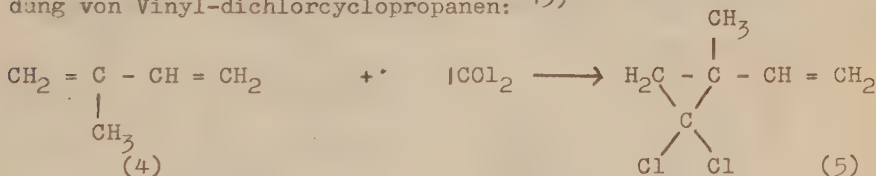
Olefine addieren Methylen leicht unter Bildung von Cyclopropanen:



Dabei verlaufen die Methylen-Additionen stereospezifisch. Man erhält z.B. cis 1,2-disubstituierte Cyclopropane aus cis Olefinen und trans 1,2 disubstituierte Cyclopropane aus trans Olefinen. 10) 11) 12)

### 2. Addition an Diene:

Die Addition von Dichlorcarben an 1,3-Diene führt zur Bildung von Vinyl-dichlorcyclopropanen: 13)



### 3. Addition an Acetylene:

Aus Dimethylacetylen und Diazomethan wird 1,2 Dimethylcyclopropan erhalten: 14)



6) E. Müller, H. Fricke, W. Rundel, Z. Naturforsch. 15 b, 753 (1960) Ann. 661, 38, (1963)

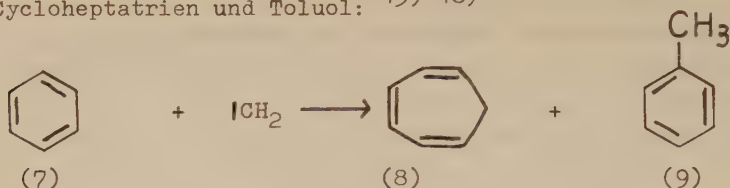
7) R. Huisgen, Angew. Chem. 67, 459 (1955)

8) V. Franzen, Ann. 627, 22 (1960)

9) L. Friedman und J. G. Berger, J. Amer. chem. Soc. 82, 5758 (1960)

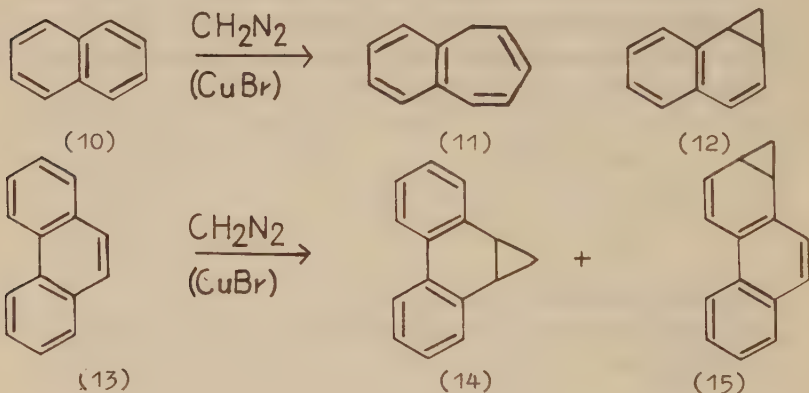
#### 4. Addition an aromatische Verbindungen:

Die Photolyse von Diazomethan in benzolischer Lösung führt zu Cycloheptatrien und Toluol: 15) 16)



Naphthalin und Phenanthren lassen sich mit Diazomethan oder Diazoessigester unter Kupfer-I-bromid-Katalyse, Thermolyse oder Photolyse zu Benzo- und Dibenzonorcaradienen umsetzen, die durch die ankondensierten Benzolringe stabilisiert sind. 17) 18) 19) 20) 21) 22) 23) 24) 25) 26)

27) 28)



10) H. M. Frey, J. Amer. chem. Soc. 80, 5005 (1958)

11) W. v. E. Doering und P. La Flamme, J. Amer. chem Soc. 78, 5447 (1956)

12) P. S. Skell und R. C. Woodworth, J. Amer. chem. Soc. 78, 4496 (1956) 81, 3383 (1959)

13) R. C. Woodworth und P. S. Skell, J. Amer. chem Soc. 79, 2542 (1957)

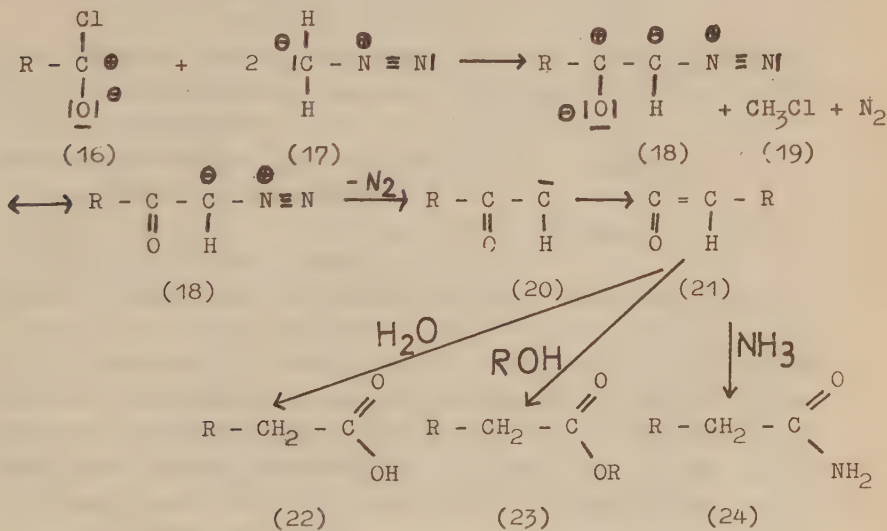
14) W. v. E. Doering und T. Mole Tetrahedron 10, 65 (1960)

15) W. v. E. Doering, L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. 72, 2305 (1950)

### III. Allgemeines über Ketocarbene.

$\alpha$ -Ketocarbene sind aus Diazoketonen, die man über Arndt-Eistert-Synthesen aus Säurechloriden und Diazomethan gewinnt, darstellbar.

Diazoketone spalten bei höherer Temperatur besonders in Gegenwart von Metallkatalysatoren (Silber oder Kupfer) wiederum Stickstoff ab. Die verbleibenden  $\alpha$ -Ketocarbene besitzen nur ein Elektronensextett und gehen leicht unter Wanderung des Restes R als Anion und Ausbildung eines Ketens eine Wolffsche Umlagerung ein. Dieses Keten lagert leicht Wasser, Alkohol oder Ammoniak zu den entsprechenden Carbonsäuren, Estern oder Säureamiden an. 29) 30) 31) 32) 33) 34)



16) W. v. E. Doering und F. Detert, J. Amer. chem. Soc. 75  
297 (1953)

17) Eugen Müller, Horst Fricke und Horst Kessler Tetrahedron  
Letters 1964, 1525

18) C. R. Ganellin Tetrahedron Letters 1964, 2919

# IV. Triphenylphosphinalkylene und einige ihrer Reaktionen.

## 1. Struktur und Reaktivität

Die Existenz von Pentaphenylphosphor zeigt, daß im Gegensatz zum Stickstoff der Phosphor befähigt ist, seine Elektronenschale zum Dezett aufzuweiten. Deshalb können Phosphorylide als Resonanzhybride zwischen zwei Grenzstrukturen aufgefaßt werden, nämlich der Ylidform 25 a und der Ylenform 25 b.



- 19) R. Huisgen u. G. Juppe, Chem. Ber. 94, 2332 (1961)
- 20) W. v. E. Doering u. M. J. Goldstein, Tetrahedron 5, 53 (1959)
- 21) G. M. Badger, J. W. Cook u. A. R. M. Gibb, J. chem. Soc. (London) 1951, 3456.
- 23) M. J. S. Dewar u. C. R. Ganellin, J. chem. Soc. (London) 1959, 3139
- 22) G. M. Badger, u. B. J. Christie, J. chem. Soc. (London) 1958, 1179
- 24) R. Huisgen u. G. Juppe Tetrahedron 15, 7 (1961)
- 25) G. Juppe u. R. Huisgen, Liebigs Ann. Chem. 646, 1, (1961)
- 26) G. E. Hall u. J. P. Ward, Tetrahedron Letters 1965, 437
- 27) E. Müller u. H. Kessler, Tetrahedron Letters 1965, 2673
- 28) v. Boekelheide u. C. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 88, 3950 (1966)
- 29) W. E. Bachmann und W. S. Struve, Organic Reactions, Vol. 1, p. 38, 1942.
- 30) B. Eistert, Neuere Methoden der präp. org. Chemie, Verlag Chemie Weinheim 1949
- 31) R. Huisgen, Angew. Chem. 67, 439 (1955)
- 32) F. Weygand und H. J. Bestmann, Angew. Chem. 72, 535 (1960)
- 33) L. Wolff, Ann. 325, 129 (1902)

Die bisherigen Untersuchungen und Messungen über den Hybridisierungszustand der Phosphinalkylene lassen keine genauen Aussagen zu. Das freie Elektronenpaar am C-Atom hat die Möglichkeit der  $sp^3$ -Hybridisierung und kann mit einem d-Orbital des Phosphoratoms überlappen oder es hat die Möglichkeit einer trigonalen  $sp^2$ -Hybridisierung, wobei es zu einer Überlappung des p-Elektronenpaares mit dem d-Orbital des Phosphoratoms kommt. Daß das Elektronenpaar eines Carbanions in tetraedrischer Hybridisierung auftreten kann, sprechen Untersuchungen von D. J. Cram <sup>35)</sup>, während röntgenographische Messungen der Bindungsabstände von T. C. Mak und T. Trotter <sup>36)</sup>, sowie Kinetische Untersuchungen <sup>37)</sup> <sup>38)</sup> von Tetramethylphosphoniumiodid, das gegenüber der entsprechenden Ammoniumverbindung schneller in das Ylid übergeführt wird, auf eine Überlappung der  $pd$  Orbitale hinweisen. Die Reaktivität der Ylide wird durch den Grad der Polarität der P-C Bindung festgelegt, die wiederum abhängig ist von der Natur der Substituenten  $R_1$  und  $R_2$  am Kohlenstoff sowie von den Substituenten R am Phosphor, wie dies später an einem speziellen Beispiel erläutert wird.

## 2. Darstellung der Phosphinalkylene.

Die Anwendbarkeit der Synthese aus Phosphazinen <sup>39)</sup> durch thermische Zersetzung besitzt keinerlei Bedeutung <sup>40)</sup>.

Die einfachste und gebräuchlichste Darstellung von Yliden ist die Entfernung eines Protons aus der  $\alpha$ -Stellung zum Phosphor eines Phosphoniumsalzes mittels einer Base, wie Natriumamid, Natriumalkoholat, Lithiumbutyl, Lithiumphenyl, Kaliumtert.-butylat, Methylsulfinyl-Carbanion usw.



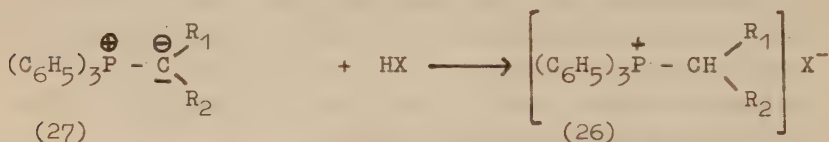
34) L. Wolff, Ann. 394, 23 (1912)

35) D. J. Cram, R. D. Trepka, P. St. Janiak, J. Amer. chem. Soc. 86, 2731 (1964)

Der Vorgang ist reversibel. Die Wahl der Reaktionsbedingungen (Arbeiten unter  $N_2$ -Schutz, Feuchtigkeitsausschluß und abs. Lösungsmittel) hängt ab von der Natur des entstandenen Ylides. Salz (26) und Ylid (27) verhalten sich nach Broensted wie ein korrespondierendes Säure-Basen-Paar, da sie durch Abspaltung oder Anlagerung eines Protons ineinander übergeführt werden können <sup>41)</sup>.

### 3. Reaktionen der Phosphinalkylene mit elektrophilen Reagenzien.

Die polare Ylidstruktur verleiht dem Molekül einen nucleophilen Charakter. Dadurch wird die Umsetzung mit Verbindungen, die eine Elektronenlücke besitzen und elektrophil sind, verständlich. Mit Säuren HX reagieren alle Ylide in Umkehrung ihrer Bildungsgleichung zu Phosphoniumsalzen <sup>42)</sup>.



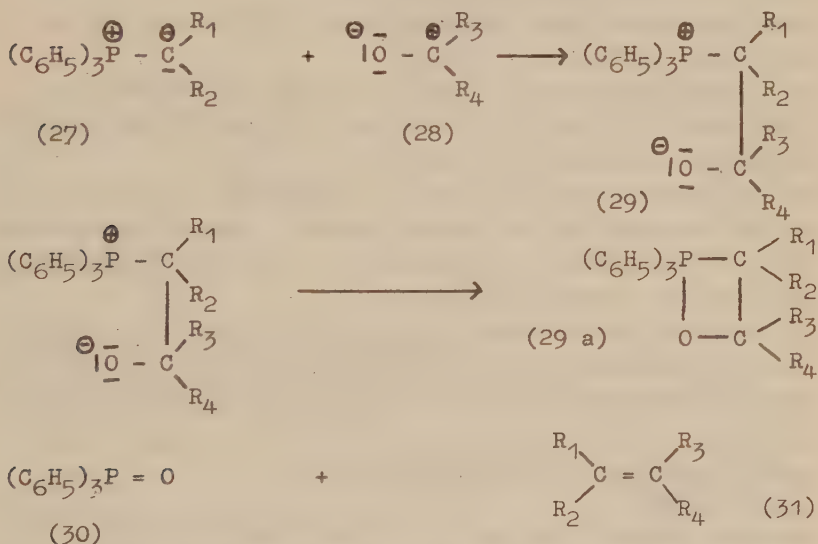
In gleicher Weise setzen sich Phosphinalkylene mit Chlorameisensäureestern <sup>43)</sup> oder Benzoylchlorid <sup>44)</sup> um.

- 
- 36) T. C. Mak und T. Trotter, Acta Cryst. 18, 81 (1965)  
 37) W. Doering, H. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 77, 521 (1955)  
 38) J. J. Daly, J. chem Soc. (London) 1964, 3799  
 39) H. Staudinger, J. Meyer, Helv. chim Acta 2, 635 (1919)  
 40) G. Wittig, H. Haag, Chem. Ber. 88, 1654 (1958)  
 41) H. J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962)  
 42) G. Wittig, G. Geissler, Ann 580, 44 (1953)  
 43) H. J. Bestmann, H. Schulz Ang. Chem. 73, 27 (1961)  
 44) H. J. Bestmann, B. Amason Chem. Ber. 95, 1513 (1962)  
 45) G. Wittig, G. Geissler, Ann 580, 44 (1953)  
 46) G. Wittig u. U. Schöllkopf Chem. Ber. 87, 1318 (1954)

#### 4. Die Wittig-Reaktion

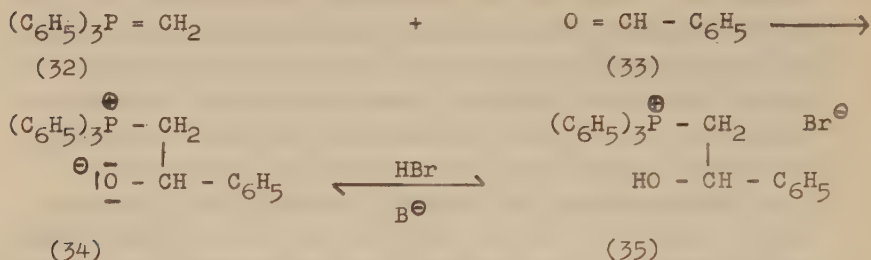
Als 1953 Wittig und Geissler die sog. "Wittig-Reaktion" <sup>45)</sup> entdeckten, erlangten die Phosphinalkylene große präparative Bedeutung. Durch Umsetzung von Triphenylphosphinalkylene mit Carbonylkomponenten werden Olefine gebildet. Von großem Vorteil ist diese Reaktion, einmal weil sich die Doppelbindung nur an der Stelle ausbilden kann, wo ursprünglich die Carbonylgruppe war, zum anderen weil die Reaktion schon im alkalischen Medium unter milden Bedingungen abläuft. Deshalb ist die Wittig-Reaktion die einzige brauchbare Methode, um empfindliche Olefine (Carotinoide, Methylensterioide u.a.) herzustellen.

Für den Ablauf der Reaktion ist nach Wittig folgender Mechanismus anzunehmen: <sup>46)</sup>



Es erfolgt zunächst ein nucleophiler Angriff des Ylides an die polarisierte Carbonylgruppe, wobei sich ein Phosphoniumbetain bildet. Im nächsten Schritt ist eine Verknüpfung des Phosphors mit dem Sauerstoff unter Ausbildung eines Vier-ringübergangszustandes anzunehmen, in dem der Phosphor fünfwertig ist. Dieser Vierring zerfällt dann in Phosphin-oxyd und ein Olefin.

Als Beweis für die Betainbildung (34) als Zwischenstufe diente die folgende Reaktion.



Triphenylphosphinmethylen wurde mit Benzaldehyd umgesetzt. Dabei konnte das bei Raumtemperatur relativ beständige und erst bei 60-65° zerfallende Betain isoliert und als Hydrobromid (35) nachgewiesen werden. <sup>46)</sup>

Basen spalten aus dem Phosphoniumsalz (35) wieder HBr ab und bilden das Betain zurück.

Die Carbonyl-olefinierung erweist sich als nicht stereospezifisch. Sie kann durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen beeinflusst werden.

Die Anwesenheit von Lewis-Basen in unpolaren Lösungsmitteln führen bevorzugt zu den trans-Olefinen, während die Abwesenheit von Lewis-Basen in polaren, aprotonischen Lösungsmitteln bevorzugt zu cis-Olefinen führt. <sup>47)</sup>

Stereoselektive Synthesen von trans-Olefinen können dadurch ermöglicht werden, daß die Phenylreste in den Triphenylphosphinalkylenen durch Tricyclohexylreste ersetzt werden. <sup>48)</sup>

## 5. Reaktionen mit der CC-Doppelbindung

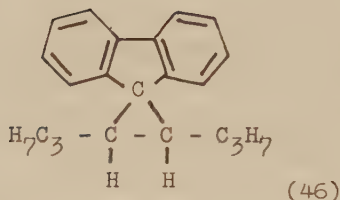
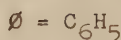
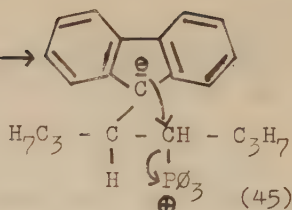
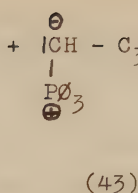
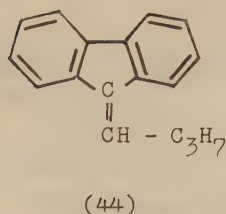
### a) Allgemeines

Phosphinalkylene reagieren nicht nur unter nucleophilem Angriff mit der polarisierten CO-Doppelbindung im Sinne einer Wittig-Reaktion, sondern auch mit Verbindungen, die aktivierte CC-Doppelbindungen besitzen, nucleophil.

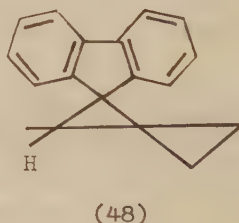
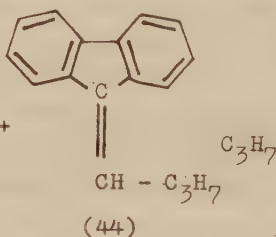
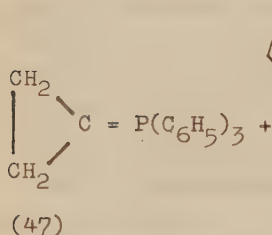
47) L. D. Bergelson und M. M. Schemjakin, Angew. Chem. 76, 113 (1964)

48) H. J. Bestmann und O. Kratzer, Chem. Ber. 95, 1894 (1962)





Wird an Stelle des Triphenylphosphinpropylmethylens Cyclopropylidentriphenylphosphoran eingesetzt, so bildet sich mit Butylidenfluoren ein Spiropentanderivat 50).



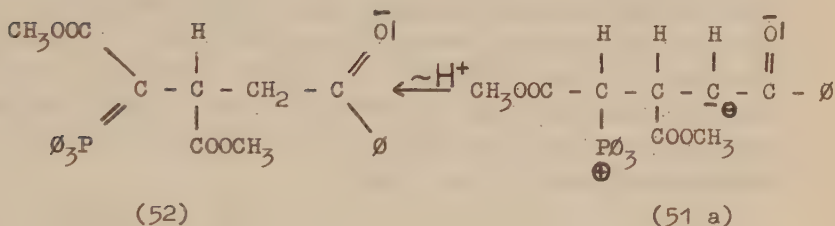
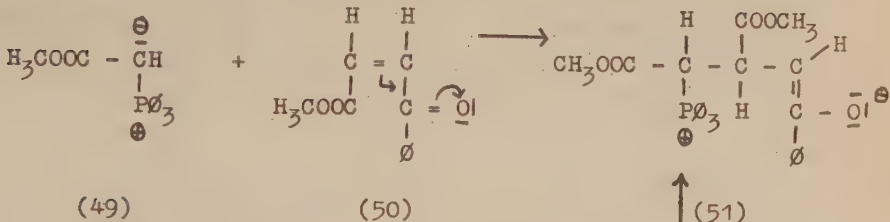
### c) Michael-Addition

Ist der Rest  $\text{R}_1$  im Phosphinalkylen elektronenanziehend, so wird im Betain (38) das  $\alpha$ -Wasserstoffatom gelockert und wandert an die negative Stelle des Moleküls unter Bildung von (40). Die Reaktion entspricht einer Michael-Addition eines Phosphinalkylens an ein Olefin (37). So reagiert zum Beispiel

49) R. Mechoulam u.F. Sondheimer, J.Amer.chem.Soc. 80 4386(1958)

50) Th. Denzel, Dissertation Erlangen 1968

$\emptyset_3\text{P} = \text{CH} - \text{COOCH}_3$  mit  $\emptyset - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOCH}_3$  unter Michael-Addition zu



Setzt man an Stelle des Triphenylphosphincarbomethoxymethylens das  $\emptyset_3\text{P} = \text{CH} - \text{CH}_3$  und an Stelle des Benzoylacrylsäuremethylesters einen Crotonsäureester ein, so erhält man unter Triphenylphosphinabspaltung und Ringschluß einen 2,3-Dimethylcyclopropancarbonsäureester.

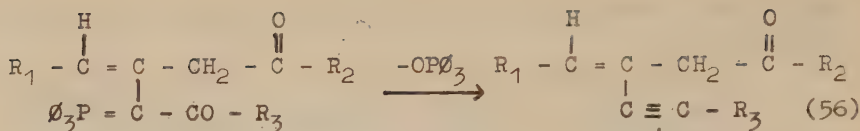
S. Trippet beschreibt eine vermutlich ebenfalls über eine <sup>51)</sup> Michael-Addition verlaufende Reaktion.

Bei der Pyransynthese aus Acylallenen und Phosphinalkylenen <sup>52)</sup> wird ebenfalls die Zwischenstufe eines Michael-Adduktes (55) gebildet, das dann zu (57) weiter reagiert.

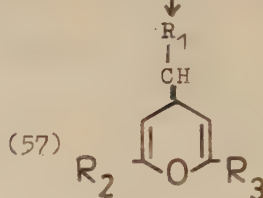


51) S. Trippet, J. chem. Soc. (London) 4733 (1962)

52) H. Strzelecka, M. Simalty-Siemiatycky u. CH. Prevost  
C. R. hebdomadaire Seances Acad. Sci. 257, 926 (1963)



(55)



(57)

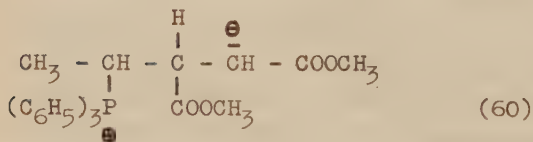
#### a) Bildung $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigter Dicarbonsäureester

Bei der Addition des Triphenylphosphinäthylens an Fumarsäuredimethylester <sup>53)</sup> wird ebenfalls ein Betain gebildet, das sich unter Protonenwanderung und Abspaltung von Triphenylphosphin und Ausbildung der isomeren cis -und trans-  $\gamma$ -Methylitaconsäuredimethylester stabilisiert.

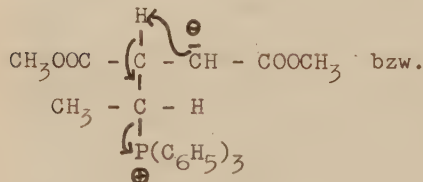


(58)

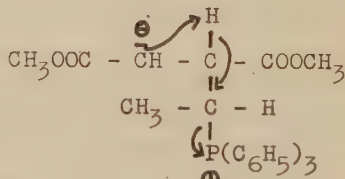
(59)



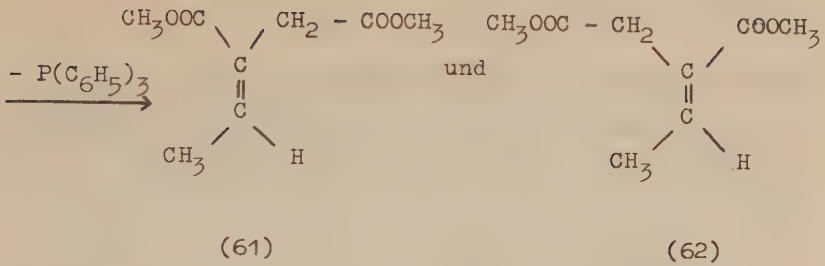
(60)



(60 a)



(60 b)

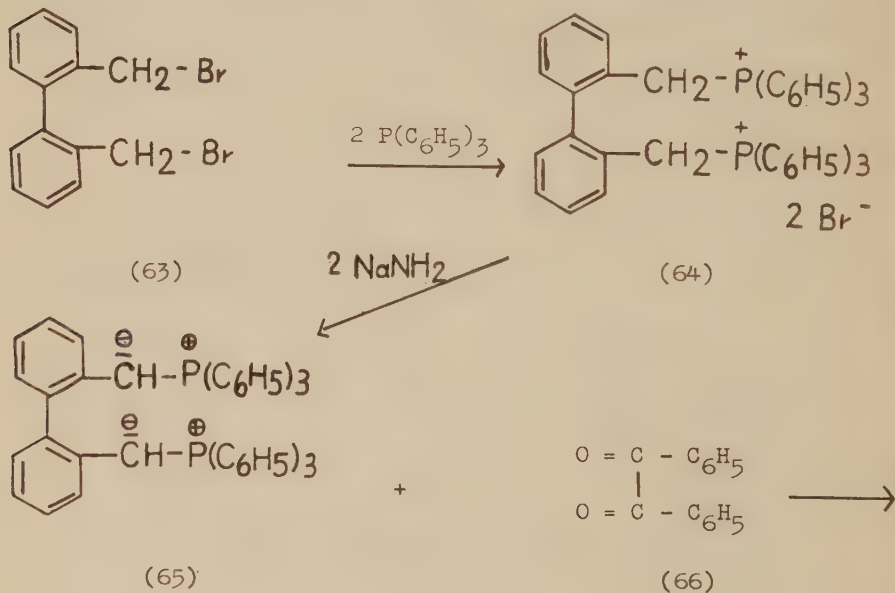


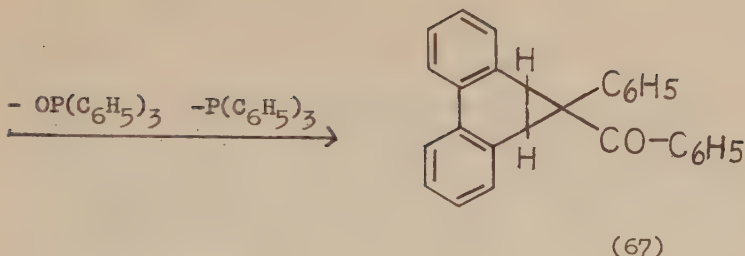
An dem neu gebildeten Olefin kann das Ylid erneut angreifen.

### III. Spezieller Teil

#### 7-Phenyl-7-Benzoyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradien.

Das bei der Umsetzung von 2,2'-Di-(bromomethyl)-diphenyl <sup>54)</sup> (63) mit Triphenylphosphin in siedendem Dimethylformamid erhaltene Bisphosphoniumsalz (64) wird nach der Natriumamidmethode in das Diphenyl-2,2'-bis-(methylen triphenylphosphoran) <sup>55)</sup> (65) übergeführt. Dieses Bisylid suspendiert man in Benzol und läßt rasch eine benzolische Lösung von Benzil zur kochenden Ylidsuspension zutropfen. Nach 6 Stunden Reaktionsdauer versetzt man mit Methyljodid und trennt entstandenes Triphenylphosphin als Methyltriphenylphosphoniumiodid ab. Mit Äther läßt sich ein großer Teil des angefallenen Triphenylphosphinoxids ausfällen. Bei der Behandlung des Rückstandes mit Äthanol kristallisiert das 7-Phenyl-7-Benzoyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradien (67) in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 157-158° und einer Ausbeute von 61 % d. Th.





Im IR-Spektrum tritt bei  $1631\text{ cm}^{-1}$  die Bande der  $C = O$  Valenzschwingung auf. Die Verlagerung der Carbonylfrequenz nach niedrigeren Frequenzen wie sie bei Arylketonen  $C_6H_5 - CO -$  ( $1680-1700\text{ cm}^{-1}$ ) und Diaryl-Ketonen  $C_6H_5 - CO - C_6H_5$  ( $1660 - 1670\text{ cm}^{-1}$ )<sup>56)</sup> auftritt, dürfte durch den benachbarten Cyclopropanring bedingt sein. Weiterhin kann die Bande bei  $700\text{ cm}^{-1}$  der Lage der Waggingschwingungen der monosubstituierten Phenylgruppe, die Banden bei  $728\text{ cm}^{-1}$  und  $762\text{ cm}^{-1}$  den orthodisubstituierten Phenylkernen zugeordnet werden, die von dem am Ring vorhandenen Wasserstoffatomen senkrecht zur Ringebene herrühren. Die Bande bei  $1030\text{ cm}^{-1}$  sollte der Ringschwingung des Cyclopropanes, die  $C - H$  Valenzschwingung der Frequenz bei  $3000\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden.<sup>57)</sup>

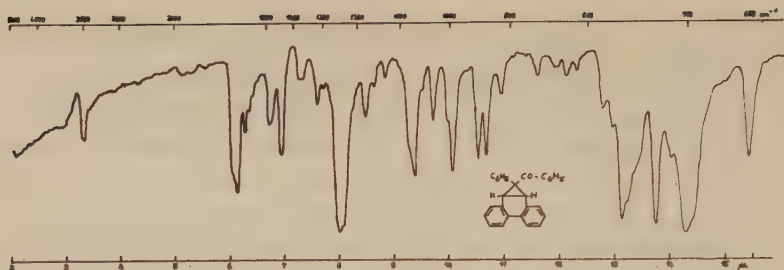
Die Ketogruppe wurde durch Bildung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons in Dioxan nachgewiesen.

Das 7-Phenyl-7-Benzoyl 2,3,4,5 Dibenzo Bicyclohepta  $[4,1,0]$  dien-2,4 selbst ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Dioxan, Äther, Aceton, schwer löslich in Cyclohexan und Alkohol und läßt sich daher aus diesen Lösungsmitteln leicht umkristallisieren.

54) D. M. Hall, M. S. Leslie und E. E. Turner, J. chem Soc. 711 (1950)

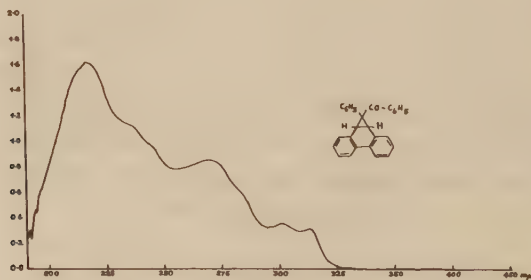
55) H. J. Bestmann, H. Häberlein, H. Wagner u. O. Kratzer Chem. Ber. 99, 2848 (1966)

56) L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution S. 109



Das UV-Spektrum des 7-Phenyl-7-Benzoyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradien aufgenommen in Äthanol zeigt in seinen Absorptionsmaxima bei  $217 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 80650$ ),  $270 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 46250$ ),  $301 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 18750$ ) und  $313 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 16750$ ) und den Schultern bei  $237 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 54000$ ),  $245 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 46300$ ) und  $285 \text{ m}\mu$  den Strukturtyp anderer Dibenzonorcaradienderivate, z.B. weist es gegenüber 7-Carboxy-2,3,4,5 dibenzonorcaradien <sup>58) 59) 60)</sup> eine geringfügige bathochrome Verschiebung auf, was auf die Substituenten in 7-Stellung zurückzuführen ist.

Ein Vergleich mit dem UV-Spektrum des 9,10 Dihydrophenanthrens (Absorptions-Maxima bei  $209$ ,  $264$ ,  $299 \text{ m}\mu$ ) zeigt eine wesentliche Verschiebung der Banden nach längeren Wellen. Dieser Konjugationseffekt des Dreiringes beweist seinen Doppelbindungscharakter, der bereits früher oft beobachtet worden ist. <sup>61) 62) 63)</sup>



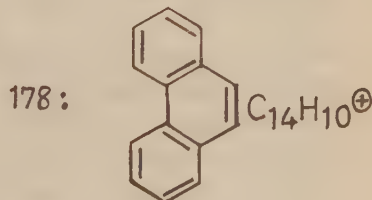
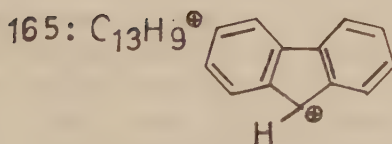
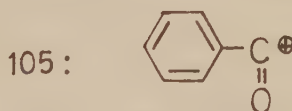
Die CH - Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung liefern Werte, die mit der Verbindung (67) ausgezeichnet übereinstimmen.

Durch die Aufnahme des Kernresonanzspektrums konnte die Struktur (67) endgültig bewiesen werden. Ein Singulett erscheint bei 6,08  $\tau$  für die beiden identischen Wasserstoffe am Cyclopropanring. Gegenüber dem bei 6,77  $\tau$  erscheinenden Signal der 7-Methyl-7-Acetyl-Verbindung (69) für die Dreiringprotonen tritt durch die entschirmende Wirkung der Phenylsubstituenten eine Verschiebung nach niedrigerem Feld ein. Weiterhin zeigt das NMR-Spektrum ein Multiplett bei 3,34  $\tau$ , das den 5 Phenylprotonen an der Spitze des Dreiringes zuzuordnen ist. Diese Hochfeldverschiebung der Phenylgruppe könnte dadurch erklärt werden, daß sie über dem Ringstrom des Phenanthrens liegt und daher stärker abgeschirmt wird. Weiterhin können ein Multiplett bei 2,71  $\tau$  für die 8 Phenanthrenprotonen und bei 2,39  $\tau$  ein drittes Multiplett für die 5 Benzoylprotonen beobachtet werden.

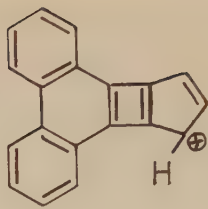
Eine weitere Bestätigung lieferte das Massenspektrum des 7-Phenyl-7-Benzoyl 2,3,4,5 dibenzo-norcaradiens.

Bei der Masse 372 tritt der Molekularpeak auf (berechnetes Molekulargewicht 372)

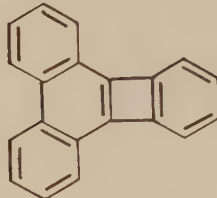
Folgende weitere Molekülfragmente sind zu erkennen:



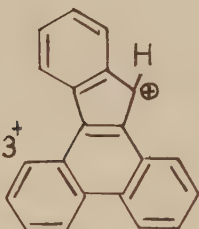
239:  $C_{19}H_{11}^+$



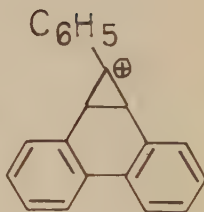
252:  $C_{20}H_{12}^+$



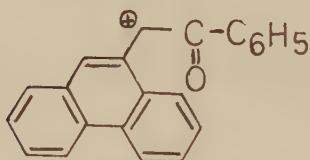
265:  $C_{21}H_{13}^+$



267:  $C_{21}H_{15}^+$



294:



57) H. Weitkamp, U. Hasserodt, F. Korte, Chem. Ber. 95, 2280 (1962)

58) C. R. Ganellin, Tetrahedron Letters 1964, 2919-2923

59) M. J. S. Dewar und C. R. Ganellin, J. chem. Soc. 3139 (1959)

60) H. Nozaki, M. Yamabe und R. Noyori Tetrahedron 21, 1657(1965)

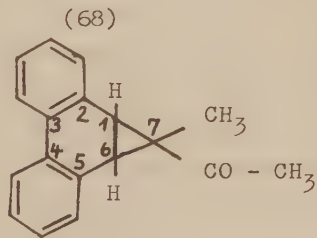
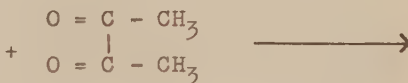
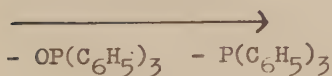
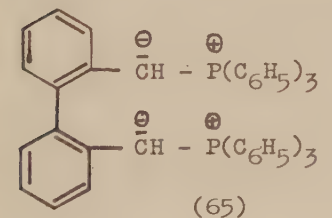
61) M. T. Rogers, J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 68, 843(1946)

62) M. T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. 69, 2544 (1947)

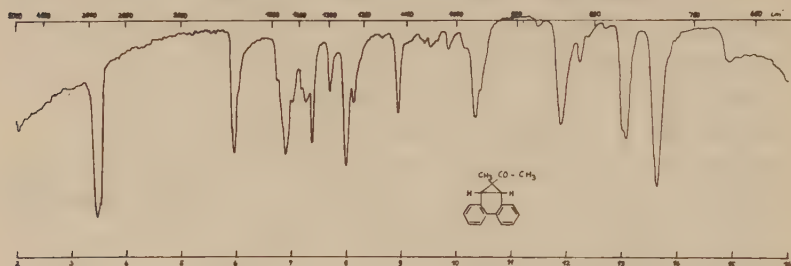
63) G. W. Cannon, A. A. Santilli, P. Shenian, J. Amer. chem. Soc. 81, 1660 (1959)

7-Methyl-7-Acetyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradien.

Das nach der Natriumamidmethode dargestellte Diphenyl-2,2'-bis-(Methylentriphenylphosphoran) wird in benzolischer Lösung mit Diacetyl umgesetzt. Nach beendeter Reaktionsdauer und Ausfällen der Hauptmenge des Phosphinoxyds nimmt man den öligen Rückstand in wenig Benzol auf und chromatographiert ihn an einer Aluminiumoxydsäule der Aktivität II mit reinem Cyclohexan. Dabei fällt als erste Fraktion Triphenylphosphin an, das durch Mischschmelzpunkt nachgewiesen wurde. Nach dem Abtrennen dieser Fraktion eluiert man mit einem Cyclohexan-Benzol-Gemisch (Verhältnis 5:2), wobei als zweite Fraktion eine an der Säule im UV-Licht nicht fluoreszierende Lösung erhalten wird. Die aus Cyclohexan umkristallisierten farblosen Nadeln erweisen sich als 7-Methyl-7-Acetyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradien mit einem Schmelzpunkt von 128-129°. Als dritte Fraktion wurde noch aus der Säule 2,2'-Di-(methyl)-diphenyl, das durch Hydrolyse des noch nicht umgesetzten Ylides entstanden ist und spektroskopisch nachgewiesen wurde, sowie Triphenylphosphinoxyd isoliert (Nachweis durch Mischschmelzpunkt).



Die ersten Hinweise für die Struktur des 7-Methyl-7-Acetyl-2,3,4,5 dibenzo Bicyclohepta [4,1,0] diens 2,4 brachte wiederum das IR-Spektrum.



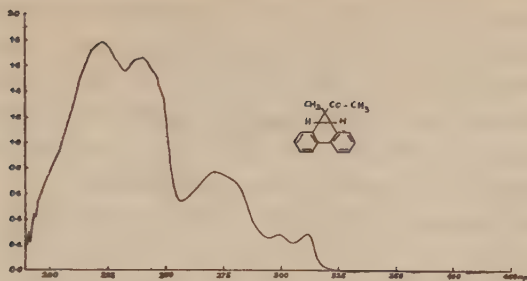
IR-Spektrum des 7-Methyl-7-Acetyl-2,3,4,5 dibenzo Bicyclohepta [4,1,0] diens 2,4 in Nujol aufgenommen.

Die Bande der C = O Valenzschwingung trat hier bei  $1670\text{ cm}^{-1}$  auf. Ein Vergleich mit dem IR-Spektrum des 7-Phenyl-7-Benzoyl 2,3,4,5 dibenzo Bicyclohepta [4,1,0] diens zeigte eine Verschiebung der Carbonylbande nach höherer Frequenz, was durch das Fehlen der Phenylringe und Ersatz durch Methylgruppen an den benachbarten Kohlenstoffen zu erklären ist.

Weiterhin fehlt in der Verbindung (69) die dort aufgetretene Bande der monosubstituierten Phenyle bei  $700\text{ cm}^{-1}$ . Die Banden bei  $731\text{ cm}^{-1}$  und  $763\text{ cm}^{-1}$  sind wiederum den ortho-disubstituierten Phenylen zuzuordnen, während die Frequenz bei  $1015\text{ cm}^{-1}$  erneut den von der Ringdeformation herrührenden Schwingungen des Cyclopropanringes zugeordnet werden könnte.

Neben der C-H Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung, deren Werte gut mit der postulierten Verbindung übereinstimmen, zeigt auch das UV-Spektrum ein ähnliches Absorptionsbild wie die Verbindung (67).

$\lambda_{\text{max}}$  (Cyclohexan): 223, 241, 250 Sch, 272, 300, 312  $\text{m}\mu$



Die letzte und endgültige Bestätigung fand die Struktur durch die Aufnahme des Kernresonanzspektrums.

Es zeigt das Signal der freien Methylgruppe bei 9,32  $\tau$ . Bei 7,72  $\tau$ , das Signal der Methylprotonen an der Acetylgruppe nach niedrigerem Feld verschoben, dann bei 6,77  $\tau$ , das Signal der zwei Protonen am Dreiring. Da es sich um ein Singulett handelt, sind diese Protonen identisch.

Die beiden Multipletts bei 2,72  $\tau$  und 2,09  $\tau$  sind den aromatischen Protonen der Phenylkerne zuzuordnen, wobei dem ersteren 6 und den letzteren 2 Protonen zukommen. Dabei handelt es sich bei dem letzteren Multipllett um die zwei innenstehenden Wasserstoffatome des Phenanthrensystems, deren gegenseitige Beeinflussung eine stärkere Entschirmung hervorrufen. Die Lage der Protonen am Cyclopropanring stimmt gut überein mit Beobachtungen und Untersuchungen an Acenaphthylencyclopropanverbindungen<sup>64)</sup>.

#### Bestimmung der Konfiguration durch Lösungsmittelleffekt am $H^1$ -NMR-Spektrum.

Cyclopropanverbindungen mit einer Ketogruppe zeigen, ebenso wie die meisten Moleküle mit polaren funktionellen Gruppen, eine lösungsmittelabhängige Lage der Protonenresonanzsignale beim Übergang von einem magnetisch isotropen ( $CDCl_3$ ) zu einem magnetisch anisotropen ( $C_6D_6$ ) Lösungsmittel. 65) 66) 67) 68)

Als Symbol für den Unterschied in den chemischen Verschiebungen der Lösungsmittel soll dabei  $\Delta$  verwendet werden.

Für substituierte Benzoylcyclopropane wird nach einem Modell von J. Connolly und R. Mc. Crindle <sup>69)</sup> die Ausbildung eines Benzol-Cyclopropan-Komplexes zwischen dem negativen  $\pi$ -System des anisotropen Benzols und dem positiven Kohlenstoff der polarisierten CO-Doppelbindung angenommen.

Die Orientierung des Lösungsmittelmoleküls soll nach dieser Annahme möglichst weit von der neg. Seite der Carbonylgruppe erfolgen. Danach kommen die zur Carbonylgruppe trans-ständigen Protonen in den Abschirmbereich des komplex gebundenen Benzol-Moleküls, während die zur CO-Gruppe cis-ständigen Protonen in den Entschirmungsbereich des Lösungsmitteladduktes gelangen. Protonen, die im Abschirmbereich des Benzols liegen, werden nach höherem Feld verschoben und Protonen, die außerhalb dieses Bereiches stehen, bleiben unverändert oder zeigen eine geringe Verschiebung nach niederem Feld.  
70) 71) 72) 73)

---

64) V. Rautenstrauch und F. Wingler, Tetrahedron Letters 51, 4703 (1965)

65) D. W. Boykin, A. B. Turner und R. E. Lutz, Tetrahedron Letters 1967, 817

66) D. Williams und N. Bhacca, Tetrahedron 21, 2021 (1965)

67) J. Conia und P. Briet, Bull. Soc. Chim. 3888 (1966)

68) J. Seyden-Penne, P. Arnaud, J. L. Pierre und M. Plat, Tetrahedron Letters 1967, 3719

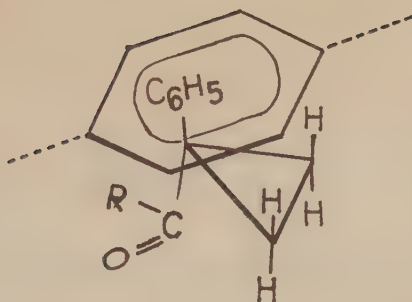
69) J. Connolly und R. Mc. Crindle, Chem. Ind. 379 (1965)

70) R. M. Moriarty und J. M. Kliegman, J. Org. Chem. 31, 3007 (1966)

71) J. Ronayne, M. V. Sargent und D. H. Williams, J. Amer. chem. Soc. 88, 5288 (1966)

72) C. R. Narayanan und N. K. Venkatasubramanian Tetrahedron Letters 5865 (1966)

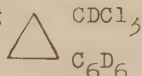
73) J. Ronayne und D. H. Williams, Chem. Comm. 712 (1966)



Wendet man diese Befunde auf die 2,3,4,5 Dibenzonorcaradienderivate an und vergleicht die chemischen Verschiebungen

$\triangle$ 
 $\begin{matrix} \text{CDCl}_3 \\ \text{C}_6\text{D}_6 \end{matrix}$ 
 der Protonensignale in  $\text{CDCl}_3$  einerseits und Benzol andererseits, so läßt sich durch diese Lösungsmittelleffekte eine eindeutige Konfigurationszuordnung treffen.

Das Kernresonanzspektrum zeigt für das 7-Phenyl-7-Benzoyl-2,3,4,5 dibenzonorcaradien eine schwache negative Cyclopropanprotonenresonanz-Verschiebung

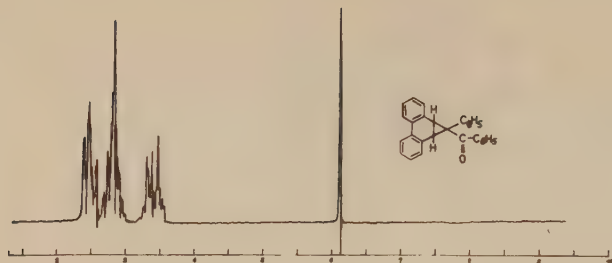


um 6 Herz, was bedeutet, daß die Wasserstoffe mit der Benzoylgruppe auf einer Seite stehen, die Phenylgruppe muß dann zwangsläufig anti stehen.

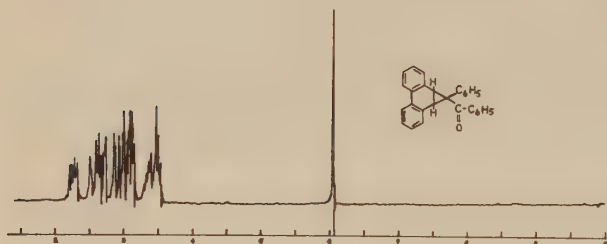
Chemische Verschiebung von TMS als Standard:

|                                                         |            |
|---------------------------------------------------------|------------|
| Signal für die 2 Wasserstoffe in $\text{CDCl}_3$        | 389,0 Herz |
| Signal für die 2 Wasserstoffe in $\text{C}_6\text{D}_6$ | 395,3 Herz |
|                                                         | <hr/>      |
|                                                         | - 6,3 Herz |

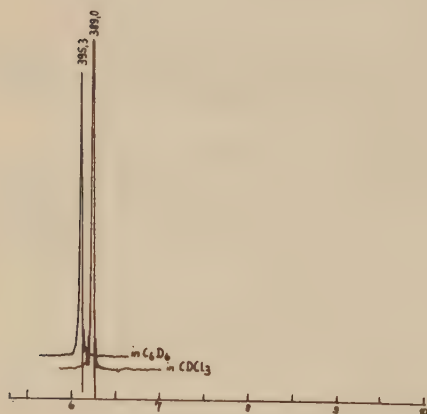
a)



b)

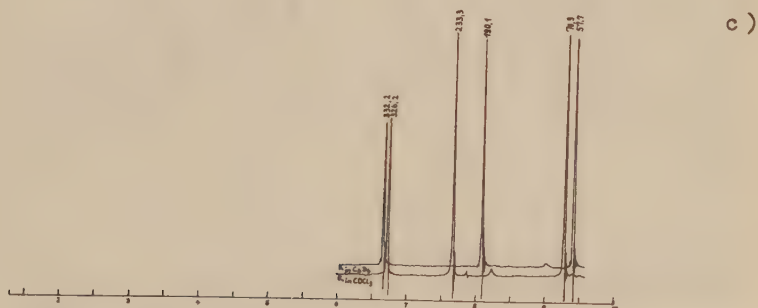
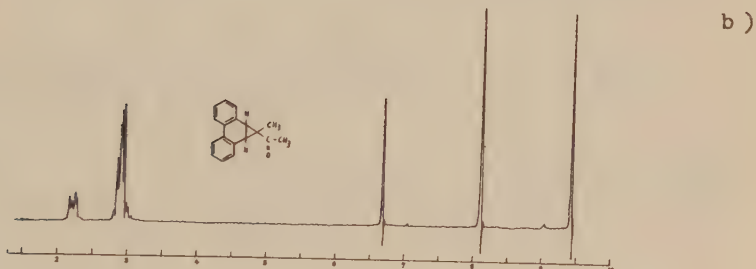
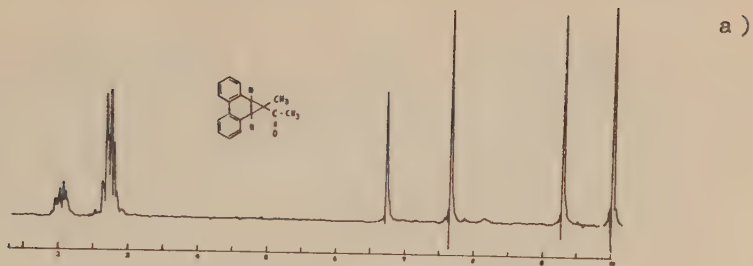


c)



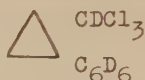
Lösungsmittelabhängigkeit der  $H^1$ -NMR-Spektren von (67 a) (100 Mc, TMS als int. Standard)

- a) gemessen in  $CDCl_3$
- b) gemessen in  $C_6D_6$
- c) chemische Verschiebung von TMS in Herz



Lösungsmittelabhängigkeit der  $H^1$ -NMR-Spektren von (69 a)  
 (100 Mc, TMS als int. Standard)  
 a) gemessen in  $CDCl_3$ , b) gemessen in  $C_6D_6$   
 c) chemische Verschiebung von TMS in Herz

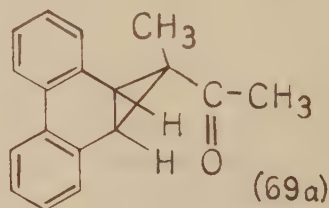
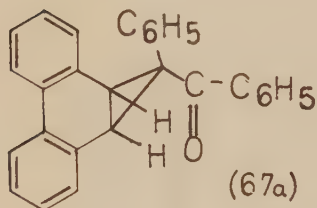
Im 7-Methyl-7-Acetyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradien wird eine schwache negative Verschiebung



der Cyclopropanprotonen wieder um 6 Herz und eine starke positive Verschiebung der Methylgruppe um 13 Herz beobachtet, was für eine trans Stellung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe gegenüber den Protonen am Dreiring spricht. Die Acetylgruppe steht dann in gleicher Richtung wie die Cyclopropanwasserstoffe. Die ebenfalls auftretende hohe Verschiebung der Acetylprotonen um 43 Herz kann dadurch erklärt werden, daß die  $\text{CH}_3$ -gruppe ebenfalls in den Abschirmungsbereich des Cyclopropan-Benzol-Adduktes gelangen.

Im Einklang mit diesem Ergebnis stehen Beobachtungen an Acetylverbindungen, die ähnliche chemische Verschiebungen haben wie (69 a).<sup>74) 75)</sup>

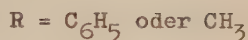
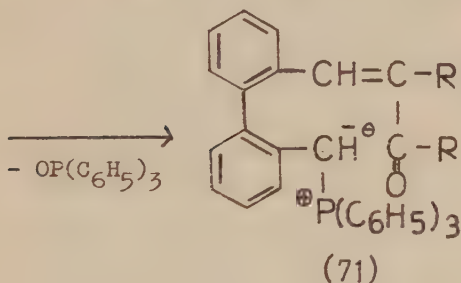
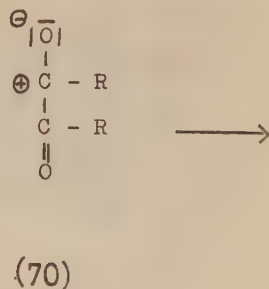
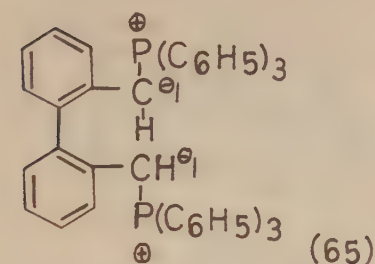
Dagegen zeigen Vergleiche mit Methylgruppen am Cyclopropanring für (69 a) eine eindeutige Hochfeldverschiebung, was für eine endo-ständige Methylgruppe spricht.<sup>65) 76)</sup>



### Mechanismus und sterischer Verlauf.

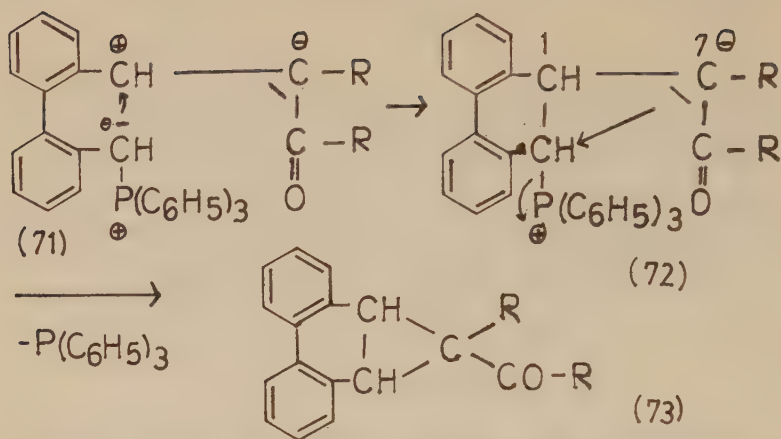
Zunächst erfolgt in einer intermolekularen Wittig-Reaktion ein nucleophiler Angriff einer Ylidgruppe des Diphenyl-2,2'-bis-(methylentriphenylphosphorans (65) an eine polarisierte Carbonylgruppe des Diketons. Unter Triphenylphosphinoxydabspaltung entsteht eine Verbindung, die sowohl eine Doppel-

bindung als auch eine Carbonylgruppe wie eine Ylidgruppierung enthält. 46)

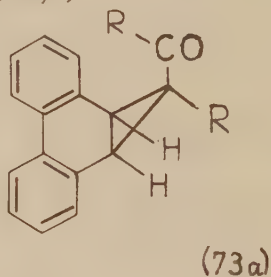
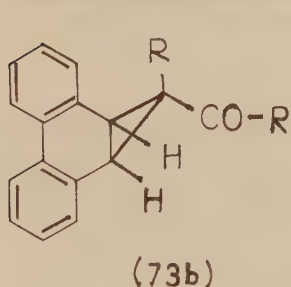


Dieses intermediär entstehende und nicht isolierbare Produkt (71) 1) 77) 49) 78) stabilisiert sich nachfolgend unter Ausbildung des Cyclopropanringes. Dabei wird die freie Drehbarkeit der Phenyle um die Verbindungsachse im Diphenyl durch die Annäherung des durch den Elektronenzug der Carbonylgruppe polarisierten Kohlenstoffes der C = C Doppelbindung an den negativen Kohlenstoff der polarisierten C - P Bindung der Ylidgruppe gehemmt. Es kommt primär zur Sechsringbildung (72), hierauf reagiert das freie Elektronenpaar des Carbeniat-Kohlenstoffs in (72) unter Eliminierung von Triphenylphosphin zum Cyclopropanring.

Die elektronenanziehende Wirkung des am zum Phosphoratom  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoff stehenden Diphenylsubstituenten im Betain (71) ist zu gering, als daß das  $\alpha$ -H-Atom abgespalten werden kann und die Stabilisierung in einer Michael-addition erfolgt.

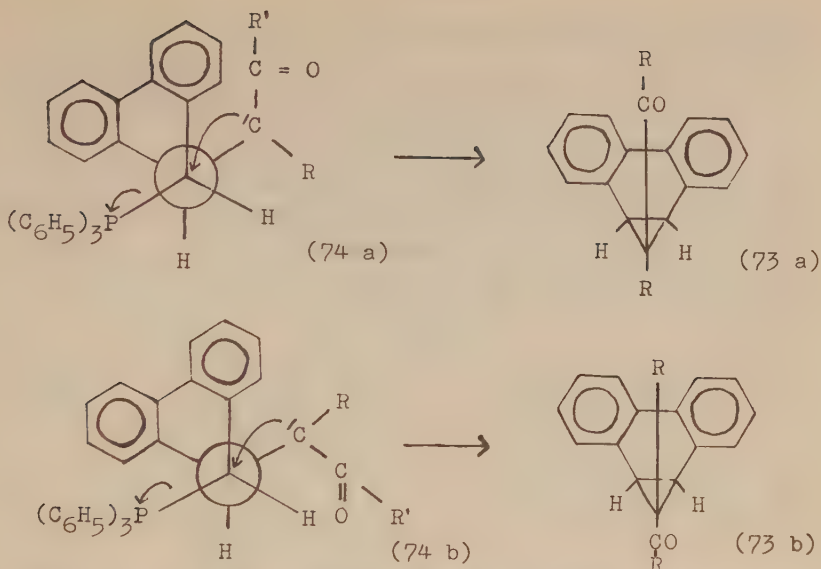


Theoretisch lassen sich von den 7,7'-disubstituierten 2,3,4,5 Dibenzonorcaradienderivaten 2 in ihrer Konfiguration verschiedene Isomere erwarten. (73 a; b)



Trotz mehrfacher chromatographischer Trennversuche des Rückstandes konnte aber immer nur die eine Form (73 b) erhalten werden, die durch die unterschiedliche chemische Verschiebung der Protonenresonanzsignale nachgewiesen wurde.

Wie eine Modell-Betrachtung zeigt, sind von der Form (72) durch die Rotation der R und CO-R Gruppen um die C<sub>1</sub> - C<sub>7</sub> Bindung zwei verschiedene Übergangszustände (74 a; b) mit der für S<sub>N</sub><sup>2</sup>-Reaktionen stereoelektronischen Voraussetzung.



möglich, daß das Carbanion von der Rückseite desjenigen Kohlenstoffatoms angreift, das die austretende Triphenylphosphin-Gruppe trägt. Dabei verhindert die ungünstigere räumliche Konstellation, die durch die größere Raumerfüllung der Benzoyl -oder Acetylgruppe auf der Seite des Phenanthrens gegeben ist, das Entstehen der Form (73 a). Die Stereospezifität des Reaktionsablaufes wird also durch die wesentlich günstigere sterische Anordnung in der Form (74 b) gegenüber (74 a) erklärt.

74) H. Kessler u. A. Rieker, Z. Naturforschung 21 b, 939 (1966)

75) Varian, High Resolution, NMR Spectra Catalog

76) Hutton und Schäfer, J. Canad. Chem. 41, 684 (1963)

77) E. D. Bergmann, D. Ginsberg und R. Pappo, Org.

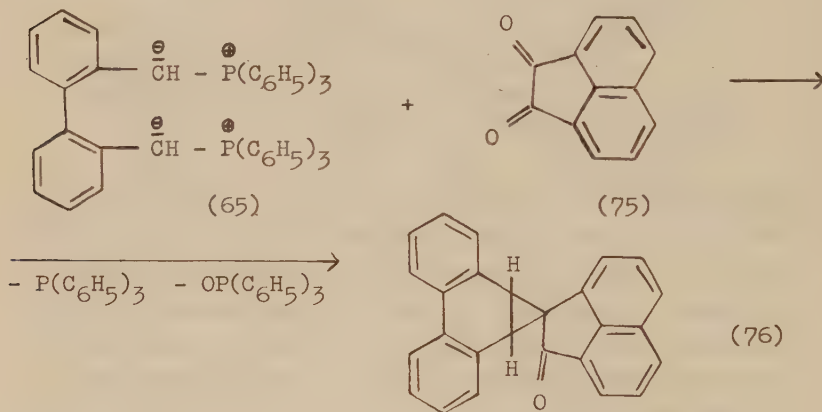
Reactions 10, 179 J. Wiley u. Sons Nr. 4 (1959)

78) J. P. Freemann, Chem. and Ind. 1959, 1254, J. org. Chem. 31 538 (1966)

# Umsetzung mit Acenaphthenchinon.

Durch Umsetzung von Acenaphthenchinon (75) mit dem Bisylid (65) analog zu den vorhergehenden Synthesen erhält man nach Aufarbeiten durch Säulenchromatographie als 2. Fraktion nach Abtrennen des Triphenyl-phosphins in der 1. Fraktion das spirocyclische Keton (76) das aus Cyclohexan umkristallisiert werden kann, und bei 256° schmilzt.

(Ausbeute 8-9 % d. Th.)

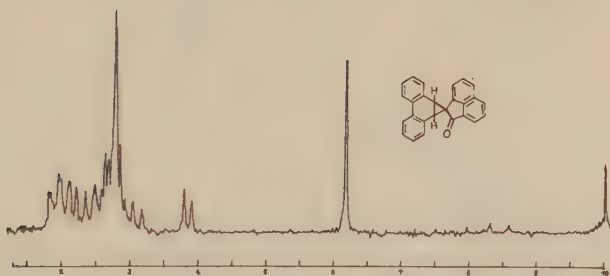
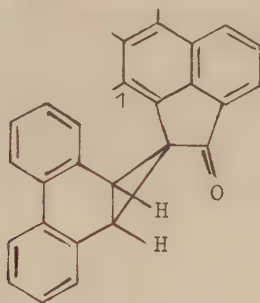


Als intensivste Bande tritt im IR-Spektrum die Valenzschwingung der Carbonyl-Gruppe bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  auf. Daneben sind im Aromatenbereich die di- und trisubstituierten Benzolringe und bei  $3030\text{ cm}^{-1}$  die Cyclopropanwasserstoffe zu erkennen, während die Gerüstschwingung des Dreiringes bei  $1040\text{ cm}^{-1}$  etwas hoch erscheint.

Im Kernresonanzspektrum liegen die Protonen des Cyclopropanringes bei  $6,17\tau$ . Aus dem Aromatenbereich, den ein breites Signalgebirge ausfüllt und für die Anzahl der Protonen im richtigen Verhältnis steht, fällt ein Proton heraus.

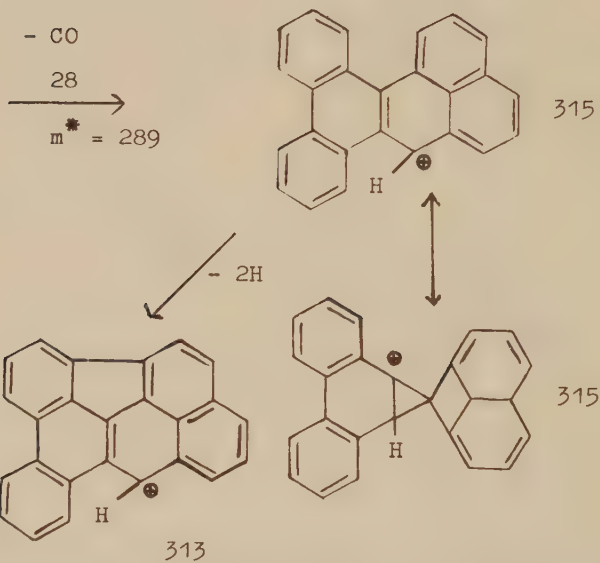
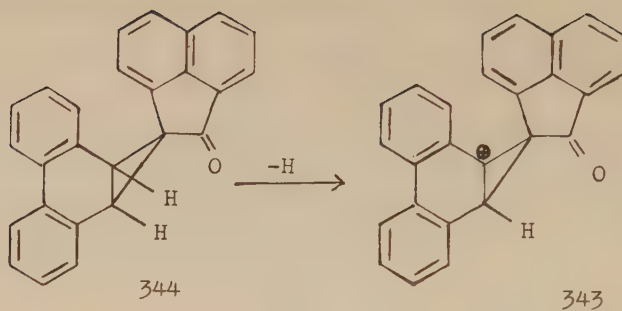
Dieses Proton spaltet bei  $3,85\tau$  zentriert in ein Dublett auf und läßt es als Teil eines AB-Systems erkennen. Diese Hochfeldverschiebung widerspricht nicht der für das Molekül angenommenen Struktur, wenn man annimmt, daß das

H<sub>1</sub>-Proton des Naphthalinringes in den Ringstrom hineinragt und die Ketogruppe exoständig ist, was wieder für die Stereospezifität der Umsetzung spricht.



Das Massenspektrum ist recht fragmentarm. Der Molekularpeak liegt bei  $m/e = 344$

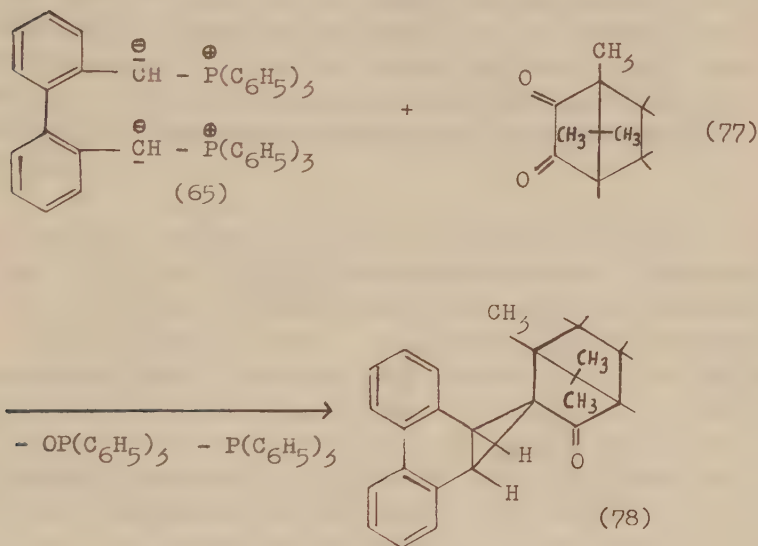
Als intensivste Bruchstücke treten daneben noch auf:



Diese Bruchstücke treten auch noch als doppelt geladene Molekülonen bei den halben Massen auf.

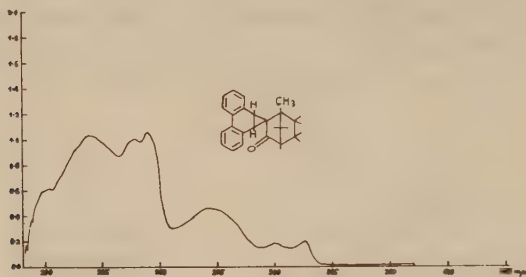
# Umsetzung mit Campherchinon.

Setzt man das Bisylid (65) mit Campherchinon (77) in benzolischer Lösung um, so erhält man nach Abtrennen des Triphenylphosphins mit Methyljodid und Entfernen der Hauptmenge des Phosphinoxyds mit Äther eine ölige Substanz, die nach Chromatographie an einer Aluminiumoxydsäule mit Petroläther zur Kristallisation gebracht werden konnte und einen Schmelzpunkt von 168-172° zeigte. (Ausbeute 20 % d. Th.)

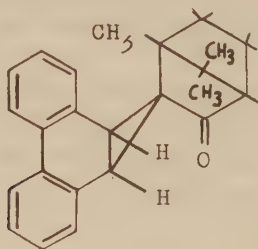


Die Interpretation des IR-Spektrums steht völlig im Zeichen der erwarteten Struktur. Von starker Intensität sind neben der  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  und den Valenzschwingungen der  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2$ -Gruppen bei  $2850\text{ cm}^{-1}$  und  $2930\text{ cm}^{-1}$  die Wagging-schwingungen der ortho-disubstituierten Aromaten bei  $732$  und  $762\text{ cm}^{-1}$ . Zu erkennen sind weiterhin noch die Gerüstschwingung des Cyclopropan bei  $1020\text{ cm}^{-1}$  und die Deformationsschwingungen der  $\text{C}-\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2$ -Gruppen bei  $1450\text{ cm}^{-1}$ .

Das Massenspektrum zeigt den Molekularpeak für das Molekül bei 328 und eine ganze Reihe von Zerfallsprodukten die mit der Struktur gut vereinbar sind. Weiterhin zeigt das UV-Spektrum das erwartete Absorptionsbild.



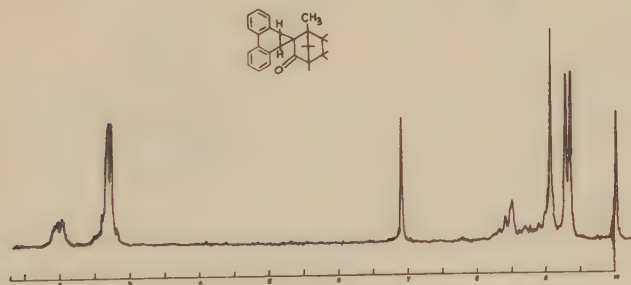
Seine Bestätigung findet die Struktur wiederum durch die Aufnahme der Kernresonanzspektren in  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Das in Deuterochloroform aufgenommene Spektrum zeigt bei 2,0 $\tau$  das Multipllett für die in der 4 - und 5 - Stellung des Phenanthrens charakteristischen Protonen. Daran schließen sich bei 2,70 $\tau$  und 2,75 $\tau$  zwei Signalsysteme für die übrigen 6 aromatischen Protonen an. Ein Singulett für die Cyclopropanprotonen erscheint bei 6,91 $\tau$ . Im Signalkomplex zwischen 8,2 $\tau$  und 9,4 $\tau$  treten mit dem Schwerpunkt des ersten Multipletts für eine Methylengruppe bei 8,5 $\tau$  die Signale der einzelnen Methylgruppe bei 9,06 $\tau$  sowie der geminalen Methylgruppen bei 9,28 $\tau$  und 9,34 $\tau$  hervor.



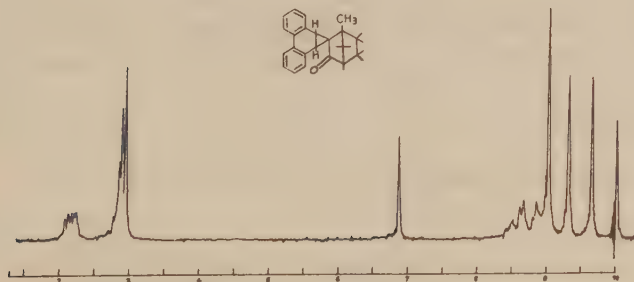
(78 b)

Die Verschiebung  $\triangle$   $\text{CDCl}_3$  der Cyclopropanringprotonen, die  $\text{C}_6\text{D}_6$

in Benzol als Singulett bei 6,87 $\tau$  erscheinen, ist schwach negativ und zeigt in Übereinstimmung mit den früheren Strukturermittlungen (73 b) die exoständige keto-Gruppe des Campherringes, die mit den Protonen am Dreiring auf einer Seite steht. Demgegenüber beweist der positive Lösungsmittteleffekt um 11 Herz des ersten mit dem Zentrum bei 8,67 $\tau$  liegenden Multipletts der ersten Methylengruppe die Transständigkeit gegenüber der Ketogruppe. Die starke positive Verschiebung der einen der geminalen Methylgruppen kann seine Erklärung dadurch finden, daß diese Methylprotonen in den Abschirmbereich des Dreiringderivat-Benzol-Komplexes gelangen.



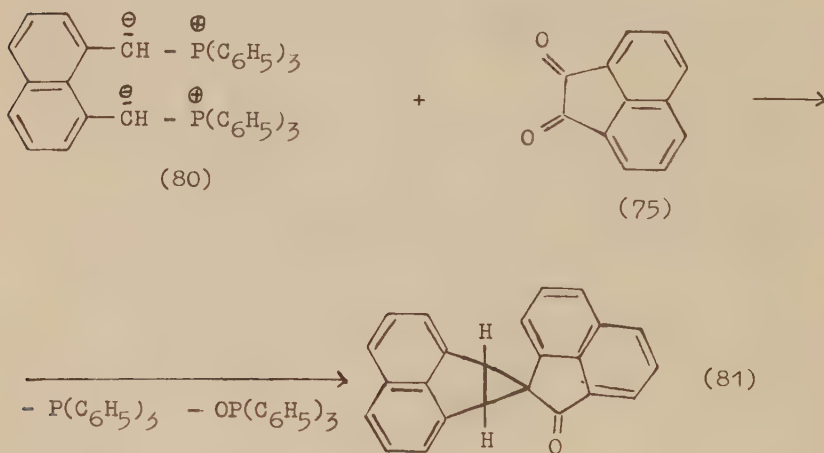
gemessen  
in  
 $\text{CDCl}_3$



gemessen  
in  
 $\text{C}_6\text{D}_6$

Umsetzung von Naphthalin-1,8-bis-(methylen triphenylphosphoran)  
mit Acenaphthenchinon.

Das aus dem 1,8-di-(brommethyl)naphthalin <sup>79)</sup> mit 2,5 Molen Triphenylphosphin dargestellte Naphthalin-1,8-bis-(triphenylphosphoniomethyl)-dibromid wird nach der Natriumamidmethode in das Bisylid übergeführt. Dieses 1,8-Naphthyl-methylen triphenylphosphoran (80) setzt man mit Acenaphthenchinon in absolutem Benzol, in der Kälte und unter Stickstoffschutz um. Dabei fällt neben Triphenylphosphin und Phosphinoxid eine Substanz an, die aus Essigester umkristallisiert werden kann. Der Schmelzpunkt liegt bei 212-216°, doch erfolgt schon beim Erhitzen über 180° unter Dunkelfärbung Zersetzung. Die spektroskopischen Untersuchungen beweisen, daß es sich bei den fast farblosen schwach gelben Kristallen auch hier um ein Cyclopropanderivat der Struktur ( 81 ) handelt.

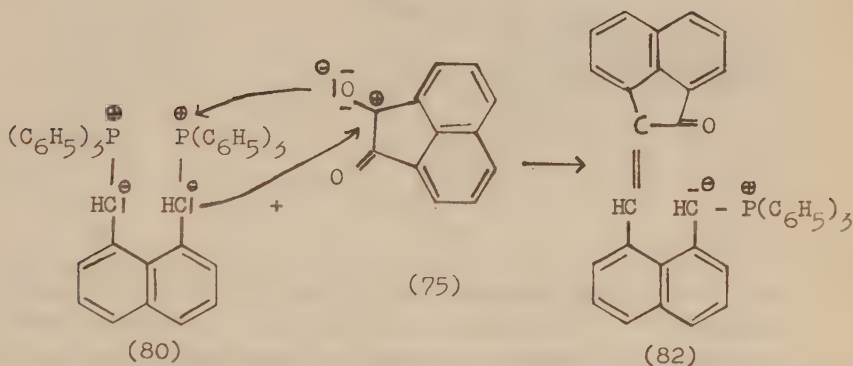


79) E. D. Bergmann, J. Szmuszkowicz J. Amer. chem. Soc.  
75, 2760 (1953)

Durch Dünnschichtchromatographie konnte die Einheitlichkeit der Substanz nachgewiesen werden.

Die Entstehung dieser Verbindung (81) kann nach folgendem Mechanismus erklärt werden:

In einer intermolekularen Wittig-Reaktion erfolgt primär ein nucleophiler Angriff des Carbanions der polarisierten C-P Bindung des Ylides (80) an eine polarisierte Carbonylgruppe des Acenaphthenchinons unter Abspaltung von Triphenylphosphin-oxyd und Entstehung der nicht isolierbaren Verbindung (82).

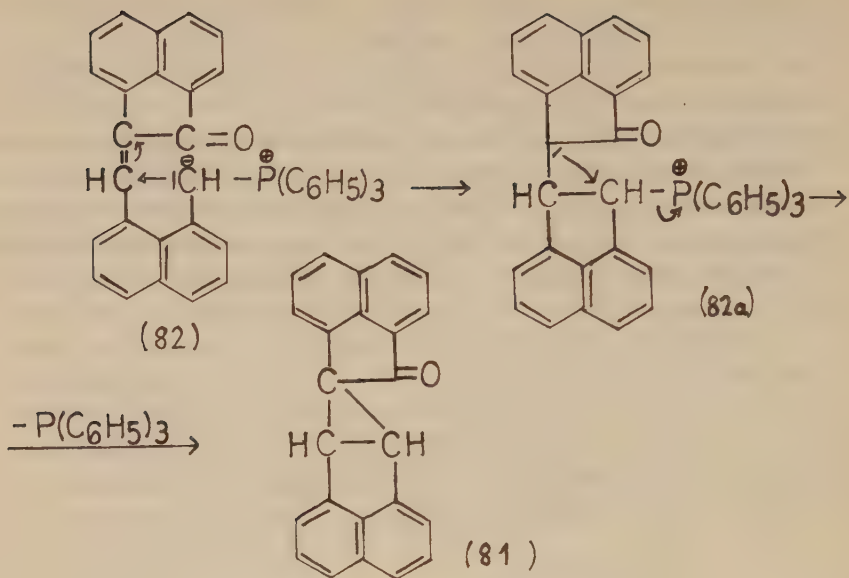


Durch den Elektronenzug der Carbonylgruppe wird die CC-Doppelbindung in (82) polarisiert. Das freie Elektronenpaar des in (82) noch vorhandenen Ylidgruppe greift nucleophil am positiven kohlenstoff der polarisierten Doppelbindung an, wobei synchron das Elektronenpaar am benachbarten kohlenstoff zum Ylidkohlenstoff unter Ausbildung des Cyclopropanringes wandert und das Triphenylphosphin verdrängt.

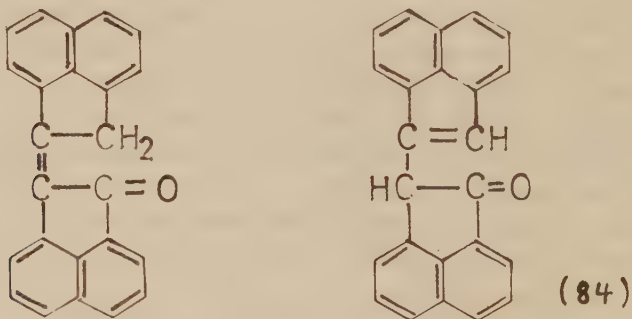
Auch hier ist die elektronenziehende Wirkung des Naphthalins zu gering, um eine Michael-Addition stattfinden zu lassen.

80) C. Graebe und J. Jequier,  
Liebigs Ann. Chem. 290, 202

81) K. Dziewonski und T. Litynski, Chem. Ber. 58, 2542 (1925)

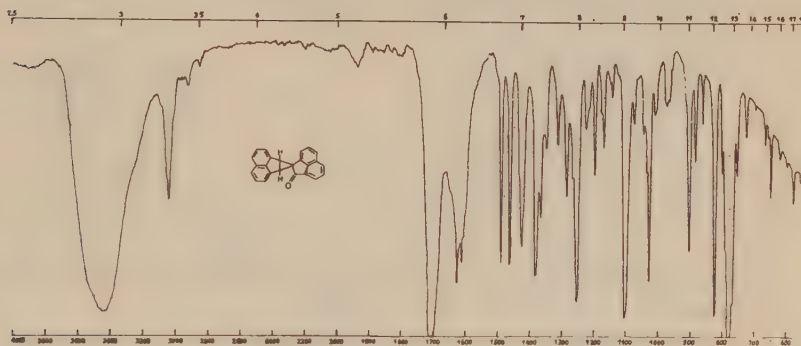


Die Bildung von Biacenaphthylidenon (83) (Fp.  $262^\circ$  gelbe Nadeln) <sup>80) 81)</sup> kann auf Grund der IR - und NMR-Spektren ausgeschlossen werden. Ebenfalls widerspricht die Formel (84) den spektroskopischen Daten.

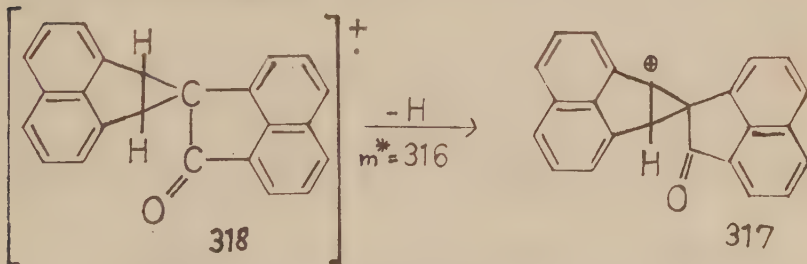


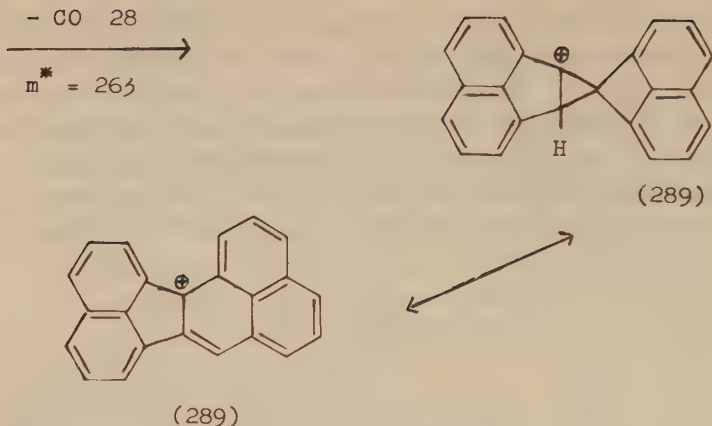
Biacenaphthylidenon (83)

Bei  $780\text{ cm}^{-1}$  und  $826\text{ cm}^{-1}$  treten im IR-Spektrum die für die 1,2,3-Trisubstitution des Naphthalinsystem verantwortlichen Waggingschwingungen auf. Sehr charakteristisch und intensiv sind die Gerüstschwingungen des Cyclopropans bei  $1029\text{ cm}^{-1}$  und die CH-Valenzschwingungen des Dreiringes bei  $3046\text{ cm}^{-1}$ . Von Bedeutung ist außerdem noch die Valenzschwingung der Keto-Gruppe bei  $1704\text{ cm}^{-1}$ , die gegenüber dem Acenaphthenchinon nach niedrigerer Frequenz verschoben ist.



Das Massenspektrum zeigt geringe Fragmentierung. Neben dem molekularpeak bei  $m/e = 318$  wird nur ein Zerfall mit dem Verlust des Carbonyls beobachtet.





Diese Fragmente treten ebenfalls als doppelt geladene Molekulationen mit den halben Massen auf.

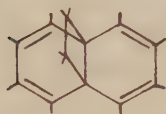
Die Interpretation des Kernresonanzspektrums bereitete ursprünglich Schwierigkeiten. Das Singulett für die 2 Cyclopropanprotonen bei 5,97  $\tau$  steht mit der Erwartung im Einklang. Darüber hinaus erkennt man bei 5,55  $\tau$  zentriert ein Dublett, das nach der Integration einem Proton entspricht und das mit einem anderen Proton, das bei 3,25  $\tau$  zentriert ein Quartett bildet, mit 7 Herz koppelt.

Die Aufspaltung dieses Protons in ein Quartett rührt offensichtlich daher, daß es mit einem anderen Proton, das im Signalgebirge im Bereich zwischen 2,0  $\tau$  und 2,75  $\tau$  verschwindet, ebenfalls mit 7 Herz koppelt. Für das Multipllett im Bereich von 2,0 - 2,75  $\tau$  ergibt die Integration 10 Protonen.

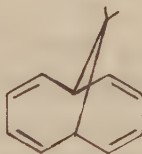
Das NMR-Spektrum verdeutlicht also ein ABX Spektrum. Die Kopplungskonstante stimmt mit Werten überein, wie sie für vicinale Protonen an Doppelbindungen in cis-Stellung gefunden werden <sup>82)</sup>.

Eine Modellbetrachtung gibt die Erklärung. Danach ragt der mit der Ketogruppe verbundene Acenaphthen-Ring mit den 3 Wasserstoffatomen eines Benzolringes mehr oder weniger in den Abschirmbereich des Acenaphthenringstromes hinein. Die Hochfeldverschiebung besonders für das  $H_X$  Proton findet durch kernresonanzspektroskopische Untersuchungen von E. Vogel <sup>83)84)85)</sup> seine Bestätigung.

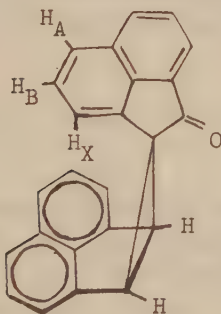
Die Methylenprotonen von (86) liegen im Abschirmungsbereich des Ringstromes und erscheinen als Singulett bei 10,5  $\tau$  .



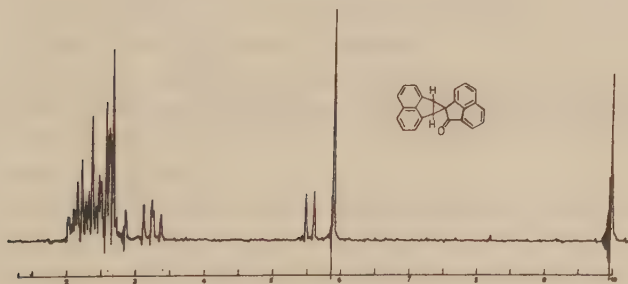
(85)



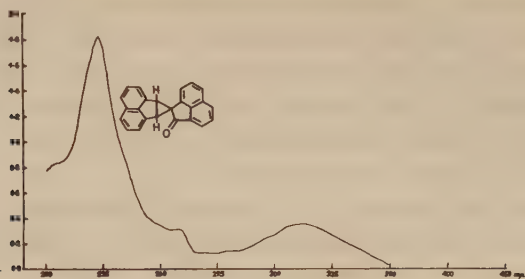
(86)



(81)



UV-Spektrum (in n-Heptan):



$\lambda_{\text{max}}$ : 224 ( $\epsilon = 99050$ ), 260 ( $\epsilon = 13950$ ), 283 (Sch) ( $\epsilon = 6030$ ),  
314 m $\mu$  ( $\epsilon = 15060$ ).

Es zeigt große Ähnlichkeit mit dem von 1,8-Dimethylnaphthalin und denen von Benzofluoranthenen jedoch eine bathochrome Verschiebung des zweiten maximums. 86) 87)

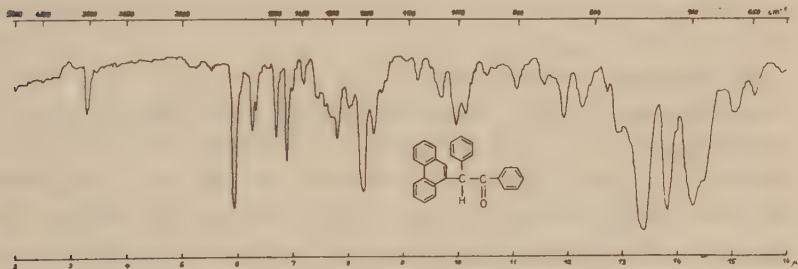
- 
- 82) H. Suhr, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz  
in der Organischen Chemie S. 49 und S. 153
- 83) E. Vogel, H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964)
- 84) E. Vogel, W. Maier und J. Eimer, Tetrahedron Letters  
655 (1966)
- 85) E. Vogel, W. Grimme, M. Kaufhold u. U. Dettmeier,  
Angew. Chem. 78, 643 (1966)
- 86) E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons London 1964, Vol 2
- 87) D. Ruppert, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1968

Isomerisierung des 7-Phenyl-7-Benzoyl 2,3,4,5  
dibenzonorcaradiens durch Thermolyse.

Während sich das 7-Phenyl-7-Benzoyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradien im Ölpumpenvakuum bei 0,2 mm und einer Temperatur von 200° unzersetzt destillieren lässt, tritt bei höherer Temperatur eine Isomerisierung ein.

Setzt man das 7-Phenyl-7-Benzoyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradien im Kugelrohr bei einem Wasserstrahlvakuum von 12 mm 2 Stunden einer Temperatur von 250-300° aus, so zeigen die anschliessend aus Äthanol umkristallisierten Kristalle einen Schmelzpunkt von 178-179°.

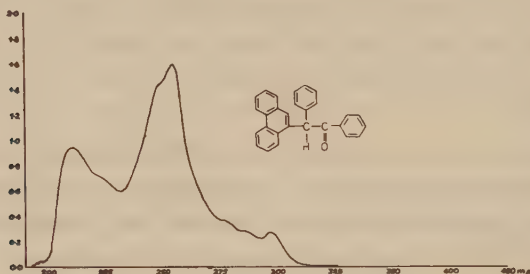
Das IR-Spektrum zeigt deutlich eine Veränderung der Ausgangssubstanz an. Die CO-Valenzschwingung erscheint jetzt nach höheren Frequenzen verschoben bei  $1688\text{ cm}^{-1}$ , wie es für Arylketone zutrifft.



keinerlei Aufschlüsse dagegen gibt das Massenspektrum. Es zeigt den molekularpeak und die gleichen Bruchstücke wie die Ausgangsverbindung.

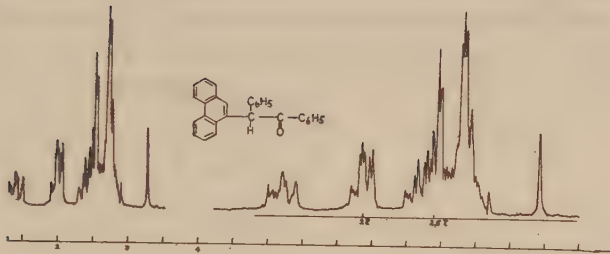
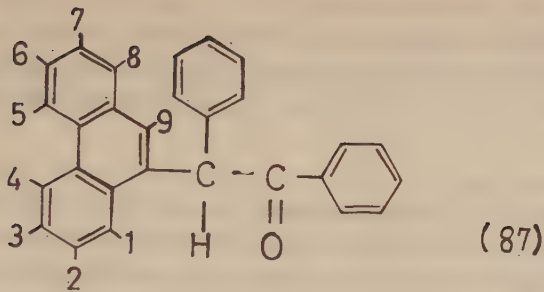
Die ersten Hinweise auf eine Phenanthrenstruktur gibt das UV-Spektrum. Es zeigt ein Hauptmaximum bei  $254,5\text{ m}\mu$ , daneben Schultern bei 223, 248 und schwächere Maximas bei 286 und  $297,5\text{ m}\mu$ .

Vergleicht man dieses UV-Spektrum mit dem des reinen Phenanthrens, so stellt man eine große Ähnlichkeit, wenn auch geringfügige bathochrome Verschiebung sämtlicher Absorptionsbanden fest. Dies deutet auf die Umlagerung bei der Thermolyse in ein Phenanthrengerüst hin, während eine ebenfalls zu diskutierende Siebenringstruktur nach einem Vergleich mit einem UV-Spektrum eines Methyl-Dibenzocycloheptatrien-derivates <sup>88)</sup> auszuschließen ist.

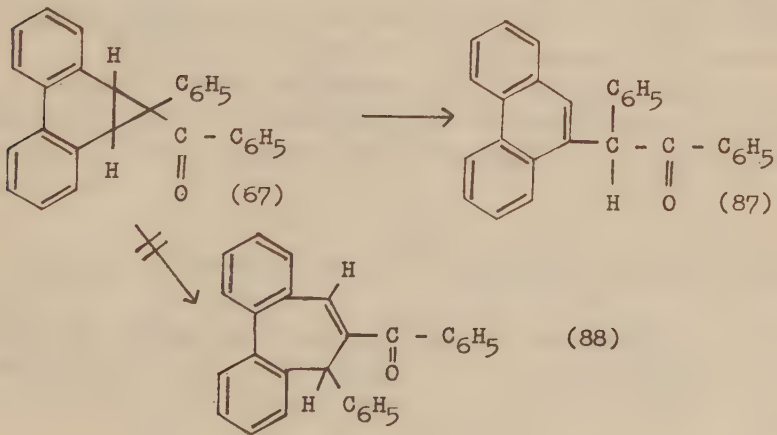


Das NMR-Spektrum zeigt im Bereich der aromatischen Protonen 4 Multipletts zentriert bei 1,52τ, 2,15τ, 2,52τ und 2,82τ, deren Flächen im Verhältnis 2 : 3 : 14 stehen. Die beiden Wasserstoffe H<sub>4</sub> und H<sub>5</sub> gehören dem untersten Multiplett an, dann folgen die H<sub>3</sub> und H<sub>6</sub> Protonen zusammen mit dem H<sub>9</sub> Proton, während die restlichen 4 Phenanthrenprotonen von den Protonen der zwei Phenylgruppen in dem Signalgebirge der beiden höheren Multipletts überlagert werden. Bei 3,37τ wird darüber hinaus noch das Singulett eines benzyllischen Protons sichtbar, das durch die starke entschirmende Wirkung der Phenyl- und der Benzoylgruppe nach niedrigerem Feld verschoben ist. Eine Allylkopplung ist nicht zu erkennen.

<sup>88)</sup> G. H. Beavon und E. A. Johnson, J. Chem. Soc. 650 (1957)

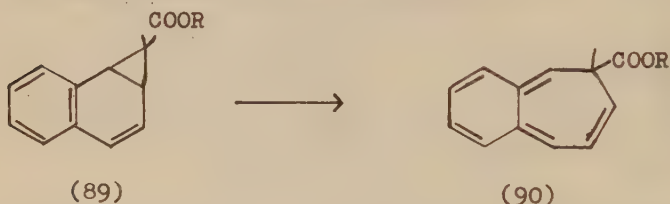


Bei der Pyrolyse findet also folgende Umlagerung statt:



Die eine Bindung des Dreiringes geht auf unter Ausbildung der Phenanthrendoppelbindung bei gleichzeitiger Wanderung eines Wasserstoffatoms an den Kohlenstoff, der die Phenylgruppe trägt. Dies führt zur Bildung des Phenanthro-Benzylphenylketons.

Die Isomerisierung zum Phenanthrenderivat gelingt offensichtlich leichter als zum Dibenzocycloheptatrienderivat, wobei eine C - C-Bindung gelöst werden und eine Phenyl- oder Benzoylgruppe durch Wanderung eine neue Bindung knüpfen müßte. Bei einer einfachen Valenzisomerisierung wie sie beim Erhitzen von Benzonorcaradiencarbonester unter Bildung des Cycloheptatrien-Derivates beobachtet wird, <sup>17)</sup> 19)



müßten in unserem Falle beide Sechsringe des Dibenzonorcaradienderivates aus dem benzoiden in den chinoiden Zustand übergehen. Der damit verbundene Verlust an Mesomerisierungsenergie läßt auch beim Erhitzen von einfachem Dibenzonorcaradien 9-Methylphenanthren entstehen. <sup>18)</sup> 89) 90)

Der leichte Übergang in das Phenanthrenderivat wird auch dadurch bekundet, daß Dibenzonorcaradien bei Belichtung die Methylengruppe auf Olefine zu übertragen vermag. <sup>91)</sup>

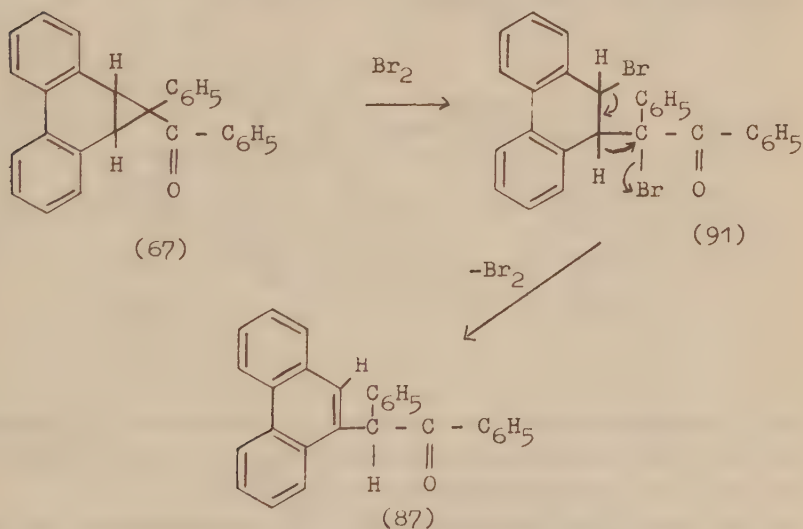
---

89) E. Müller, H. Kessler u. H. Suhr, Tetrahedron Letters  
1965, 423

90) D. B. Richardson, L. R. Durrett, J. M. Martin, W. E.  
Putnam, J. Amer. chem Soc. 87,  
2763 (1965)

Diese Umlagerung des Norcaradiens zum Phenanthrenderivat (87) geschieht auch durch 2 1/2 stündiges Rückfließen mit Chinolin, wie der Vergleich der Spektren und ein Mischschmelzpunkt des Endproduktes zeigen.

Wird 7-Phenyl-7-benzoyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradien in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung bei  $0^\circ$  mit Brom versetzt, so isoliert man nach dem Aufarbeiten ebenfalls Kristalle des Phenanthrobenzyl-phenylketons (Nachweis: keine Depression des Mischschmelzpunktes!). Hier kann intermediär eine 1,3-Addition des Broms an den Cyclopropanring angenommen werden, wobei eine offene Kette entsteht. Dieses Bromadditionsprodukt spaltet dann unter Wasserstoffanionwanderung wieder Brom ab, so daß das Brom nur katalytische Wirksamkeit besitzt.

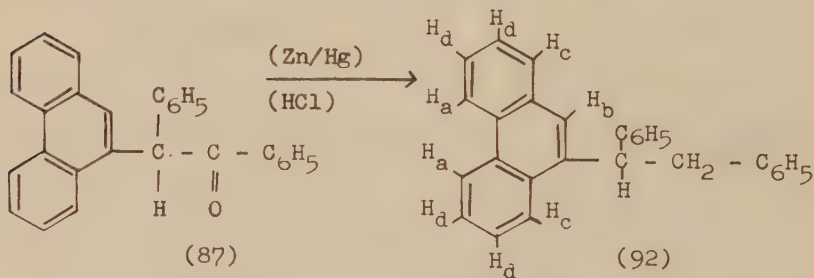


91) S. D. Slaymaker u. I. Dvoretzky, J. Amer. chem. Soc.  
87, 2763 (1965)

Darstellung des  $\alpha$ -(9-Phenanthryl)-dibenzyls durch Clemmensen Reduktion.

Um die Struktur des durch Thermolyse entstandene Phenyl-phenanthrylbenzylketon durch einen weiteren Beweis zu untermauern, sollte versucht werden, die C = O Gruppe nach Clemmensen zur CH<sub>2</sub>-Gruppe zu reduzieren und das so dargestellte Produkt durch Mischschmelzpunkt und Vergleich der Spektren mit dem von F. Bergmann auf einem anderen Weg dargestellten  $\alpha$ -(9-Phenanthryl)-dibenzyl zu identifizieren. <sup>92) 93)</sup>

Das nach dieser Vorschrift erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich jedoch mit der Clemmensen-Verbindung (92) in Schmelzpunkt und Spektren als nicht identisch. Reduziert man das Keton (87) 6 Stunden lang in der Hitze mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure, so isoliert man nach der Aufarbeitung farblose Kristalle, die sich aus Cyclohexan umkristallisieren lassen und bei 138° schmelzen.

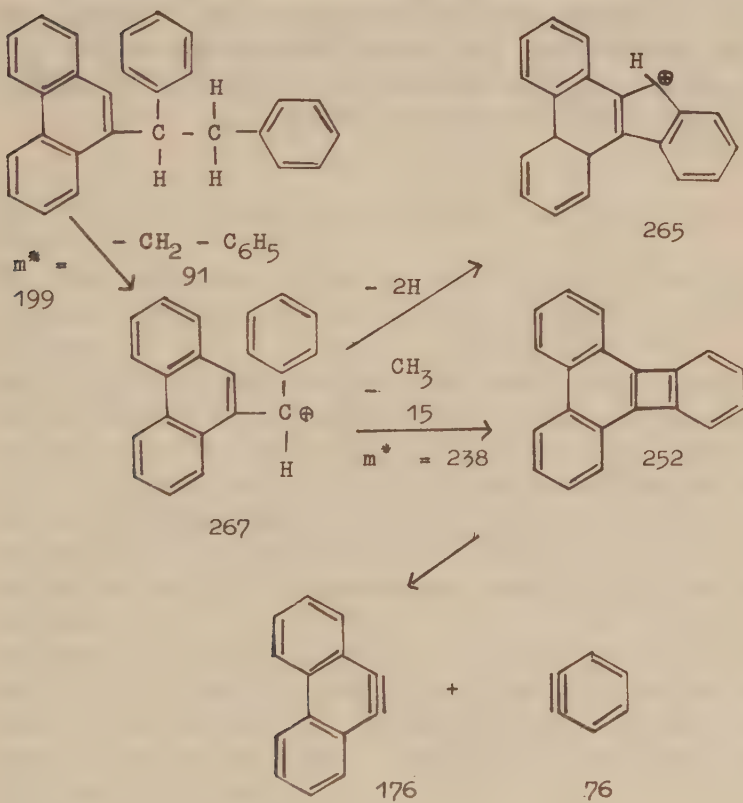
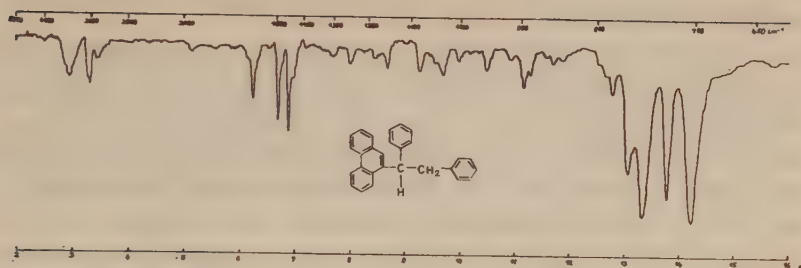


Das IR-Spektrum zeigt die typischen Banden eines Kohlenwasserstoffes mit den valenzschwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppe bei 2860 und 2930 cm<sup>-1</sup> und der CH-Gruppe bei 3000 cm<sup>-1</sup>.

Als weiterer Strukturbeweis dient das Massenspektrum. Es zeigt bei 358 den Molekülpeak und einige mit der Struktur im Einklang stehende Spaltwege.

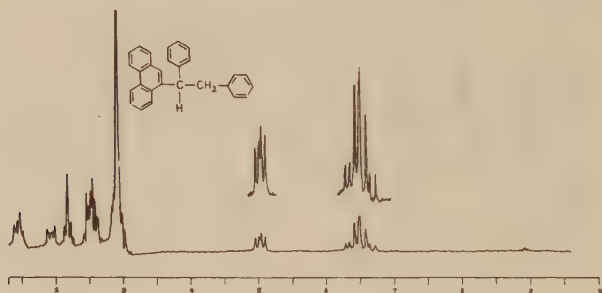
92) F. Bergmann, E. Bergmann, J. Amer. chem. Soc. 62, 1699 (1940)

93) F. Bergmann, J. Amer. chem. Soc. 64, 69 (1942)



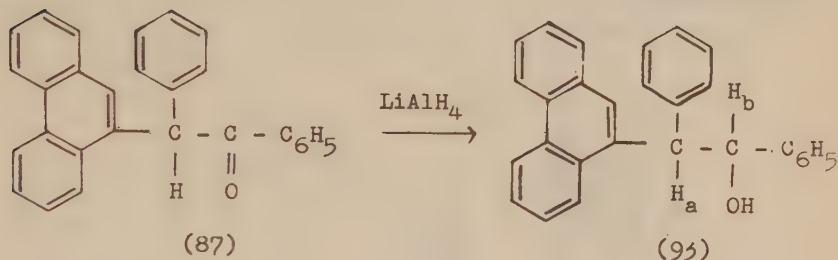
Das Kernresonanzspektrum bestätigt die Struktur des  $\alpha$ -(9-Phenanthryl)-dibenzyls.

Die Protonen des Phenanthrens ergeben vier Multipletts, wobei den 2  $H_a$  Protonen das Multiplett zentriert bei  $1,42\tau$ , dem  $H_b$  Proton bei  $1,92\tau$ , den 2  $H_c$  Protonen bei  $2,17\tau$  und den restlichen 4  $H_d$  Protonen das Signalgebirge zentriert bei  $2,55\tau$  zuzuordnen ist. Die 2 Phenylgruppen erscheinen bei  $2,9\tau$ . Für die übrigen 3 Protonen der Methylen und der CH Gruppe sollte man ein  $A_2B$  System mit zusammen 8 Linien erwarten. Während das benzyliche Proton bei  $5,0\tau$  ein Quartett ergibt, spalten die Methylenprotonen in ein Oktett bei  $6,5\tau$  auf, was dadurch erklärt werden kann, daß die  $CH_2$ -Gruppe durch die Nachbarschaft des Phenanthrengerüstes und der Phenylgruppen in seiner Rotation um die CC Achse behindert ist und eine weitere Aufspaltung erfährt.



Lithiumalanat-Reduktion des Phenanthrobenzylphenylketons.

Reduziert man das Phenanthrobenzylphenylketon in ätherischer Lösung mit Lithiumalanat und zersetzt das Reaktionsgemisch mit Wasser und arbeitet alkalisch auf, so werden farblose Kristalle erhalten, die bei  $152^{\circ}$  schmelzen.



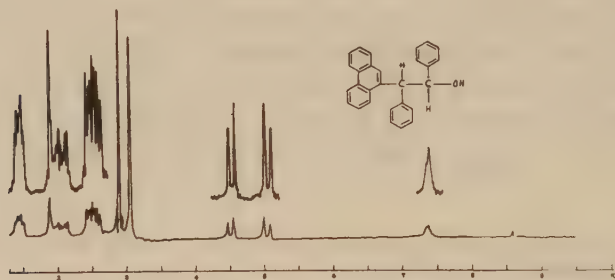
Das IR-Spektrum aufgenommen in Nujol, zeigt eine OH-Bande bei  $3320 \text{ cm}^{-1}$ .

Das Massenspektrum liefert den richtigen Wert (374) für das Molekül und einige mit der Struktur im Einklang stehende Spaltprodukte.

Zersetzt man dagegen den Lithiumaluminiumalkoholatkomplex mit verdünnter Salzsäure, so isoliert man Kristalle vom Schmelzpunkt  $168-169^{\circ}$ , die im IR-Spektrum, aufgenommen in Nujol, eine OH-Bande bei  $3570 \text{ cm}^{-1}$  zeigen. Die Aufnahme des Kernresonanzspektrums (in  $\text{CDCl}_3$ ) läßt keinerlei Schlußfolgerungen gegenüber dem Spektrum der Form des ersteren Alkohols zu. Es liefert nur den endgültigen Beweis für das Carbinol schlechthin.

Die Signale mit dem Multipletts zentriert bei  $1,45\tau$ ,  $2,00\tau$  und  $2,52\tau$  im Verhältnis 2 : 3 : 4 sind den Protonen des Phenanthrens zuzuordnen. Die Phenylgruppe am Hydroxyl-Kohlenstoff erscheint bei  $2,88\tau$ , während die andere Phenylgruppe bei  $3,06\tau$  erscheint.

Im Bereich zwischen 4,48  $\tau$  und 5,10  $\tau$  sind die vier Linien eines AX-Spektrums zu erkennen. Die Aufspaltung in dieses Quartett erfolgt durch Kopplung der Protonen a und b. Die Kopplungskonstante der beiden Protonen beträgt 9 Herz. Das OH-Proton zeigt sich bei 7,38  $\tau$ . Durch Zufügen von Deuteromethanol und Säureionen zur Meßlösung wird dieses H-Atom gegen Deuterium ausgetauscht und ist somit im Spektrum verschwunden.



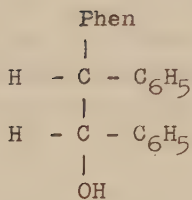
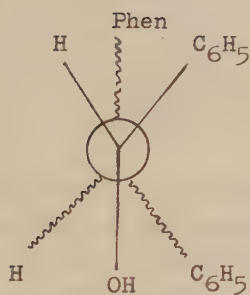
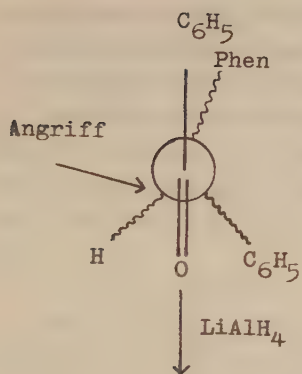
Für die Reduktion des Phenanthrobenzylphenylketons, das bereits ein Chiralitätszentrum besitzt, mit Lithiumaluminiumhydrid läßt sich in ausgezeichneter Weise die Cram'sche Regel anwenden. <sup>94)</sup>

Hierbei wird angenommen, daß sich das asymmetrische C-Atom so einstellt, daß die C = O-Gruppe zwischen den beiden kleineren Substituenten steht. Der Angriff erfolgt dann von der Seite des kleinsten Substituenten.

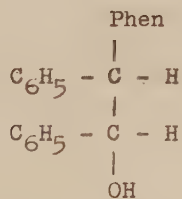
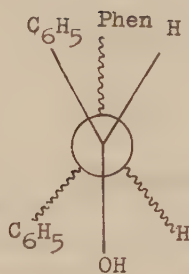
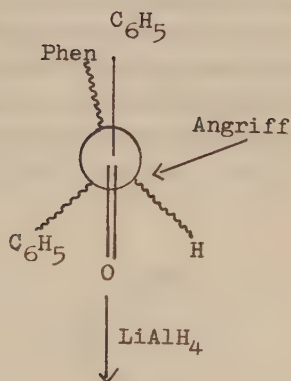
Durch das neuentstandene Asymmetriezentrum ist die Bildung von zwei diastereomeren Formen möglich.

In der Newman Projektion geschrieben, ergibt sich daher bevorzugt das Enantiomerenpaar (93 a) und (93 b):

94) D. J. Cram und F. A. Abd Elhafez, J. Amer. chem. Soc.

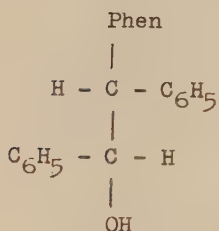


(93 a)

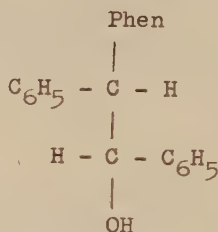


(93 b)

Da bei der Zersetzung mit Salzsäure die Isolierung eines Alkohols mit höherem Schmelzpunkt gelingt und sich Diastereomere im Gegensatz zu Enantiomeren in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden, könnte man vielleicht eine Epimerisierung annehmen, die durch die  $H^+$ -Ionen hervorgerufen wird und über ein Carboniumion als Zwischenstufe zustandekommt und die zur Bildung des Enantiomerenpaares (94 a) und (94 b) führt.



(94 a)

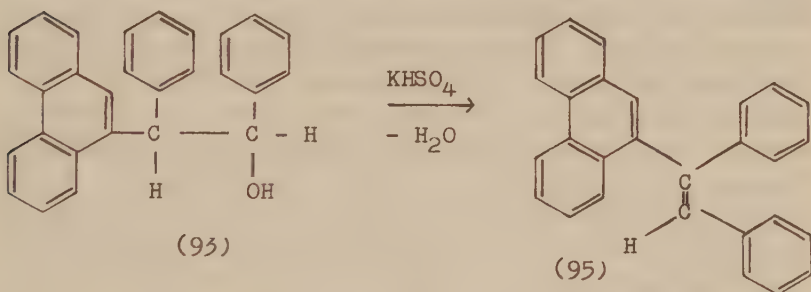


(94 b)

Phen = Phenanthren

# Darstellung des 9-Phenanthryl-stilbens.

Um aus dem 1-Phenyl-2-Phenyl-2-Phenanthrylcarbinol vom Schmelzpunkt  $152^{\circ}$  Wasser abzuspalten, wird die Substanz eine Stunde lang mit Kaliumhydrogensulfat zusammengeschmolzen und auf  $190-200^{\circ}$  erhitzt. Das nach Extraktion mit Chloroform und Aufarbeiten resultierende gelbe Öl konnte erst nach längerer Zeit mit Eisessig/Aceton zur Kristallisation gebracht werden. Nochmals aus Ligroin umkristallisiert zeigte das Produkt einen Schmelzpunkt von  $167^{\circ}$ .

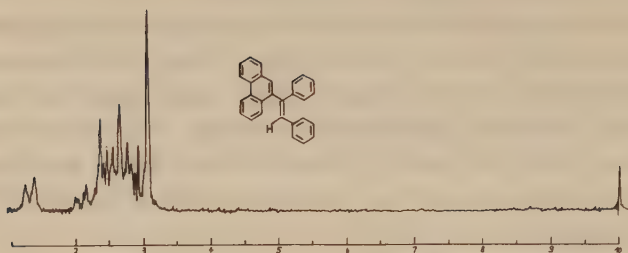


Die Struktur des 9-Phenanthrylstilbens wurde durch Herstellen einer Vergleichssubstanz bewiesen. <sup>92)</sup>

Alle Spektren stimmten mit der cis-Form des Stilbenderivates überein. Ebenso brachte der Mischschmelzpunkt keine Depression.

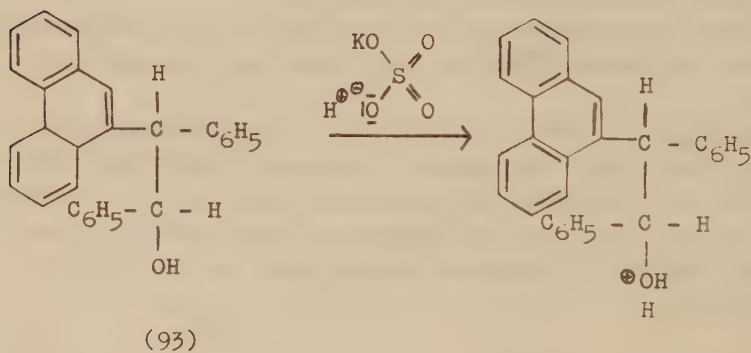
Im NMR-Spektrum treten nur Signale im olefinisch-aromatischen Bereich auf. Die Phenylsignale erscheinen etwas nach höheren  $\tau$ -Werten verschoben, was sich durch gegenseitige Abschirmung der Phenyle des cis-Isomeren erklären läßt, außerdem findet sich das olefinische Proton jetzt bei niedrigeren  $\tau$ -Werten.

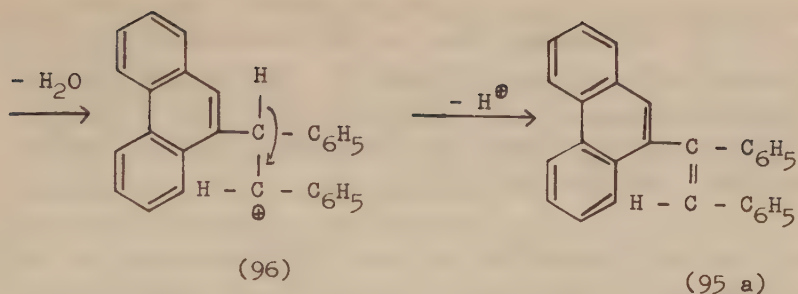
92) F. Bergmann u. E. Bergmann, J. Amer. chem. Soc. 62, 1699 (1940)



Das Entstehen des cis-Isomeren des 9-Phenanthrylstilbens läßt sich folgendermaßen erklären:

Das aus dem  $\text{KHSO}_4$  abdissoziierende Proton wird sich an die OH-Gruppe des Carbinols (93) anlagern. Hierauf sollte man eine Wasserabspaltung erwarten unter Bildung eines Carboniumions (96), das sich unter Austritt eines Protons zum 9-Phenanthrylstilben (95 a) stabilisiert. Dabei wird sich das Carboniumion so einstellen, daß die beiden Phenylgruppen auf einer Seite stehen, da diese Stellung gegenüber dem trans-Isomeren aus sterischen Gründen weitaus begünstigter ist.





Diese Bildung kann als weiterer Beweis für das aus dem Norcaradienderivat durch Thermolyse entstandenen Phenyl-Phenanthrobenzyl-keton gewertet werden.

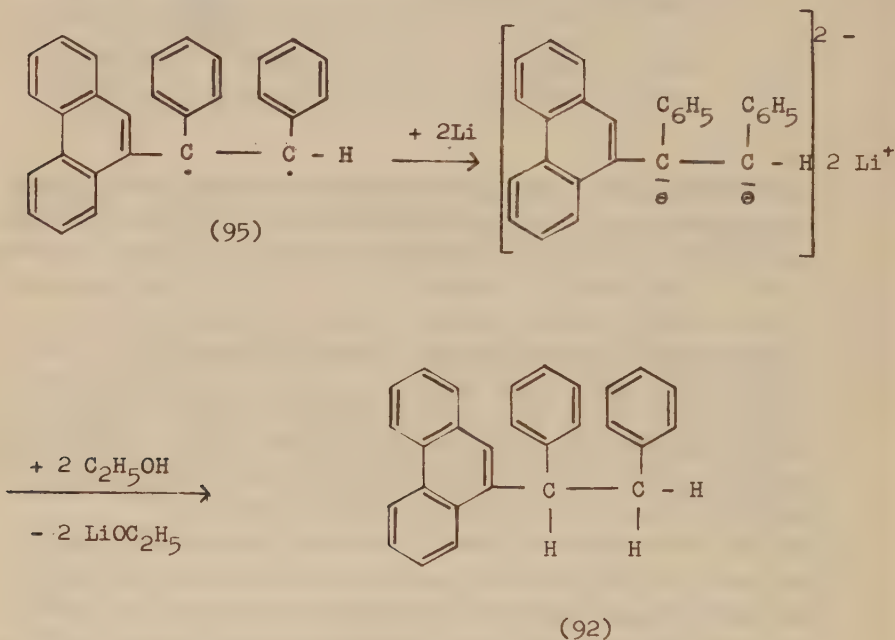
#### Umsetzung des 9-Phenanthrylstilbens mit Lithium.

Da die Spektren das 1,2 Diphenyl-2-(9-Phenanthryl)äthan eindeutig beweisen und der Schmelzpunkt des von F. Bergmann hergestellten Produktes keine Übereinstimmung zeigte, wurde die Reaktion nach der Literatur erneut untersucht. <sup>89)</sup>

Bei der Umsetzung von 9-Phenanthrylstilben mit Lithium werden zweierlei Substanzen erhalten. Zersetzt man die dunkelviolette Lösung, die durch kräftiges Schütteln bald erhalten wird und unter Stickstoffatmosphäre noch einige Zeit gerührt wird, schon nach 2 Stunden, so werden Kristalle erhalten, die aus Cyclohexan umkristallisiert bei 138° schmelzen und von F. Bergmann nicht erwähnt werden.

Rührt man dagegen die rotviolette Lösung unter Stickstoff 3 Tage und zersetzt dann mit Alkohol, so werden aus Butylacetat farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 197° erhalten. Die erste Substanz vom Festpunkt 138° erwies sich in den Spektren und im Mischschmelzpunkt, der keine Depression brachte,

identisch mit dem durch Clemmensen-Reduktion erhaltenen Produkte (92). Es entsteht also das Dilithiumderivat des 1,2-Diphenyl-2(9-Phenanthryl)äthans. Die Lithium-atome geben ihr valenzelektron an je ein C-Atom der entkoppelten Biradikalform des Stilbenderivates ab. mit Alkohol entsteht dann daraus das Dihydrostilbenderivat.

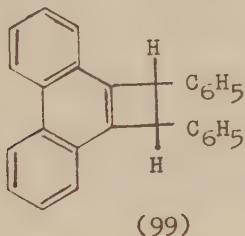
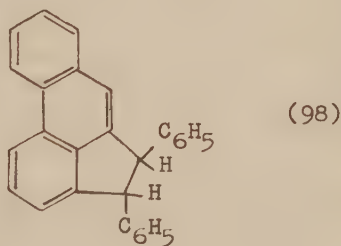
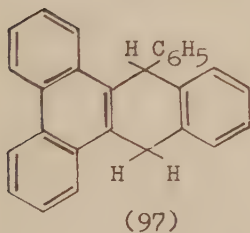


Die andere Substanz vom Restpunkt  $197^\circ$  zeigte im IR-Spektrum bei  $1602 \text{ cm}^{-1}$  eine C = C Valenzschwingung, wie sie Phenanthren-derivaten zukommt, außerdem CH-Valenzschwingungen bei  $2890 \text{ cm}^{-1}$  und  $3020 \text{ cm}^{-1}$  für eine CH-Gruppe, die an einer CC-Doppelbindung sitzt. Ansonsten zeigt das Spektrum die Banden eines Kohlenwasserstoffes, jedoch Veränderungen vor allem im Bereich der Aromatenschwingungen gegenüber der Ausgangsverbindung. Das Massenspektrum beweist die Erhaltung des Molekular-

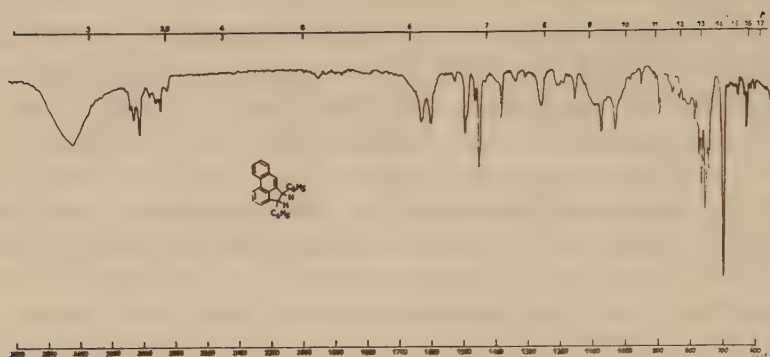
gewichtes von 356, so daß die Folgerung einer Umlagerung naheliegt.

Im UV-Spektrum treten die gleichen Absorptionen auf wie im Phenanthren, wenn auch mit einer bathochromen Verschiebung. Gegenüber dem ausgehenden Stilbenderivat zeigen sich Veränderungen im langwelligen Maximum. Dies läßt den Schluß zu, daß der Strukturtypus des Phenanthrens erhalten bleibt, aber die olefinische Doppelbindung des Stilbenderivates verändert wird. Weiterhin wird aus der völligen Identität des UV-Spektrums mit einem durch Dehydratisierung von (93) mit Trifluoressigsäure erhaltenen Kohlenwasserstoff gefolgert, daß von dieser Substanz zwei Isomere möglich sein müssen. Auf diese Dehydratisierung wird später eingegangen.

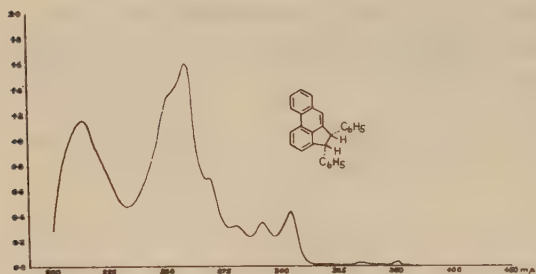
Nach der Aufnahme des Kernresonanzspektrums ließen sich zwei Strukturen aus einer Reihe von Verbindungen gut mit den Banden vereinbaren, das 1,2,3,4-Dibenzo-9-phenyl-9,10-dihydroanthracen (97) und das 4,5 Diphenyl-Acephenanthren (98), während das 1,2-Diphenylphenanthro(1)cyclobuten (99) ausgeschlossen werden kann. 95) 96) 97) 98)



IR-Spektrum:



UV-Spektrum (in n-Heptan):



$\lambda$  max: 253 (Sch) ( $\epsilon = 63300$ ), 260 ( $\epsilon = 76650$ )  
 270,5 (Sch) ( $\epsilon = 34200$ ), 281 ( $\epsilon = 15000$ )  
 293 ( $\epsilon = 15850$ ), 305,5 m $\mu$  ( $\epsilon = 20000$ )

Strukturbeweis des 4,5-Diphenyl-Acephenanthrens durch Oxydation.

Gegen die Struktur (97) spricht schon eine Modellbetrachtung; da es sich bei 2 möglichen Formen nur um Rotamere handelt, deren Energie zur Isolierung zweier Isomerer nicht ausreicht. Um daher die Struktur eindeutig zu beweisen oder auszuschließen, wurde die Substanz mit Chromsäure in Eisessig abgebaut. Durch Oxydation sollten aus dem 1,2,3,4-Dibenzo-9-phenyl-9,10-dihydroanthracen das 9,10-Phenanthrenchinon und o-Benzoylbenzoesäure entstehen. 99) 100) 101) 102)

Jedoch zeigte sich nach Aufarbeiten der Reaktionslösung sowohl nach 2 Stunden als auch nach 10 Stunden Reaktionsdauer, daß die Reaktion nicht den erwarteten Verlauf nahm. Neben einer kleinen Menge Benzoesäure im alkalischen Auszug konnte in dem Rohprodukt des neutralen Auszuges durch Nachweis im Massenspektrum bei 208 nicht der geringste Molekülpeak des Phenanthrenchinons gefunden werden. Dieser Abbauersuch dürfte als sicherster Beweis dafür gewertet werden, daß die Bildung von 1,2,3,4-Dibenzo-9-phenyl-9,10 dihydroanthracen bei der Umsetzung des Stilbenderivates mit Lithium auszu-schließen ist.

Bei der durch Chromsäure-Oxydation entstandenen Reaktionsmischung handelte es sich um ein Substanzgemisch, das schwer löslich und schwer trennbar war. Es gelang schließlich die Substanz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dioxan über eine Aluminiumoxydsäule der Aktivität II zu reinigen, indem mit Benzol als Elutionsmittel die leicht durchlaufenden Substanzen und die in der Säule ganz oben hängenden gelben Zonen von dem restlichen Säulenmaterial abgetrennt wurden. Hierauf extrahiert man die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase mehrere Male mit Chloroform und kristallisiert den Rückstand aus Aceton um. Die anfallenden farblosen Kristalle schmelzen bei  $243\text{--}244^\circ$ . Die Molekulargewichtsbestimmung und die CH-Analyse liefern Werte, die mit der Struktur einer Dibenzoylverbindung im

Einklang stehen.

Das IR spricht in ausgezeichneter Weise für eine Struktur des 1,10-Dibenzoylphenanthrens.

Diarylketone absorbieren im Bereich  $1660\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$  (103).

Dies findet seine Bestätigung durch das auftreten der breiten Absorptionsbande zwischen  $1650\text{ und }1660\text{ cm}^{-1}$ , was für das Vorliegen zweier  $\text{C}=\text{O}$  Valenzschwingungen spricht. Eine  $\text{C}=\text{C}$  Valenzschwingung bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  und eine  $\text{CH}$  Valenzschwingung bei  $3030\text{ cm}^{-1}$  deuten auf die Phenanthren Doppelbindung hin. Weiterhin zeigen die Waggingschwingungen die Ringverknüpfung und Substituenten an den Aromaten. So sind die Absorptionen bei  $703\text{ und }744\text{ cm}^{-1}$  den monosubstituierten Phenylen, die Bande bei  $757\text{ cm}^{-1}$  dem ortho-disubstituierten Ring zuzuschreiben, während 2 Banden bei  $693\text{ und }772\text{ cm}^{-1}$  für den vicinal trisubstituierten Ring gefunden werden.

---

95) M. P. Cava und D. Mangold, Tetrahedron Letters 1964, 1751

96) G. Quinkert, K. Opitz, W. W. Wiersdorff, J. Weinlich  
Tetrahedron Letters 1963, 1863

97) L. A. Carpino, J. Amer. chem. Soc. 84, 2196 (1962)

98) M. P. Cava, B. H. Hwang und J. P. Van Meter, J. Amer.  
chem. Soc. 85, 4031 (1963)

99) W. Schlenk, E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 78,  
(1928)

100) E. Bergmann, O. Zwecker, Liebigs Ann. Chem. 487, 156  
(1931)

101) Benjamin, B. M. and C. J. Collins, J. Amer. chem. Soc.  
75, 402, (1953)

102) Battersby and B. J. T. Harper, J. Chem. Soc. 1962  
(3534)

103) L. J. Bellamy, S. 109

104) C. Willgerodt und B. Albert, J. pract. Chem. 84, 393

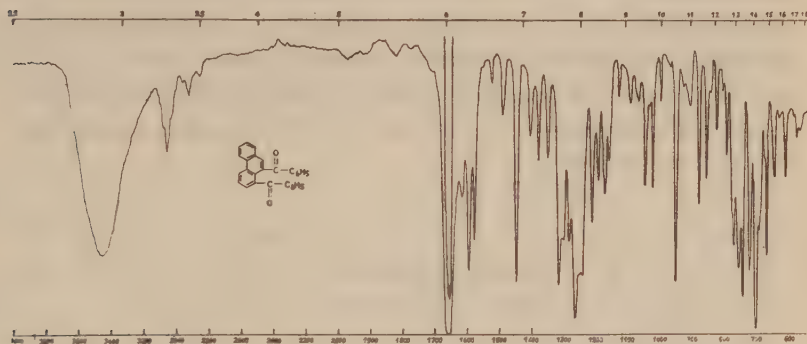
105) W. E. Bachmann, J. Amer. chem. Soc. 56, 1363 (1934)

106) W. E. Bachmann, J. Amer. chem. Soc. 57, 555 (1935)

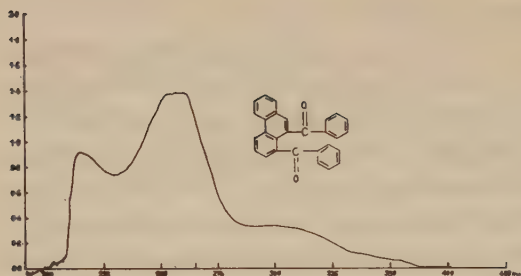
Die Absorption bei  $881\text{ cm}^{-1}$  könnte man für einen pentasubstituierten Benzolkern werten.

Die aus Phenanthren und Benzoylchlorid nach Friedel Crafts hergestellte Dibenzoylverbindung vom Fp  $317^{\circ}$  <sup>104)</sup> zeigt im IR-Spektrum die  $\text{C}=\text{O}$  Valenzschwingungen bei  $1670\text{ cm}^{-1}$ .

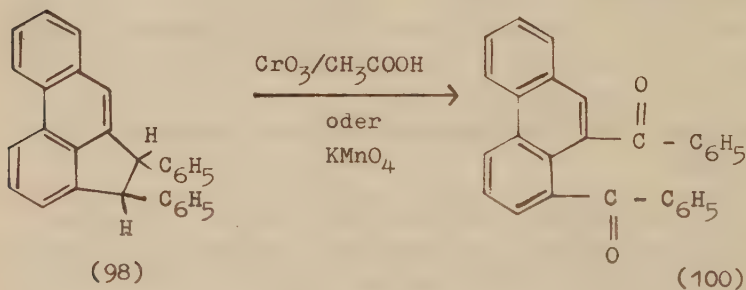
Nach Friedel Crafts gelingt die Erstsubstitution mit Benzoylchlorid in 1-Stellung des Phenanthrens, <sup>105)</sup> <sup>106)</sup> was allgemein für die große Reaktionsfähigkeit dieser Stellung spricht, während die Zweitsubstitution durch größere Bandenarmut im IR-Spektrum gegenüber der durch Chromsäureoxydation erhaltenen Verbindung auf eine symmetrisch substituierte Dibenzoylverbindung schließen läßt.



Auch die UV-Spektren unterscheiden sich nur in geringem Maße. Die durch Abbau mit Chromsäure entstandene Dibenzoylverbindung zeigt das Hauptmaximum bei  $260\text{ m}\mu$  mit einer Schulter bei  $254\text{ m}\mu$ , während die durch Friedel Crafts Reaktion erhaltene Dibenzoylverbindung eine um  $4\text{ m}\mu$  hypsochrom verschobene Hauptabsorption erscheinen läßt. Es konnten wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz (100) die Extinktionswerte nicht bestimmt werden.



Von ausschlaggebender Bedeutung ist schließlich der Vergleich mit dem aus Phencyclon hergestellten 9,10 Dibenzoylphenanthren <sup>107) 95)</sup>, das völlig andere Eigenschaften besitzt als das durch Chromsäureoxydation erhaltene und auch nicht mit dem Friedel Crafts Produkt identisch war, so daß man mit Sicherheit annehmen kann, daß der Ringschluß des Phenanthrenderivates nicht nach 10-Stellung, sondern nach 1-Stellung vonstatten geht.



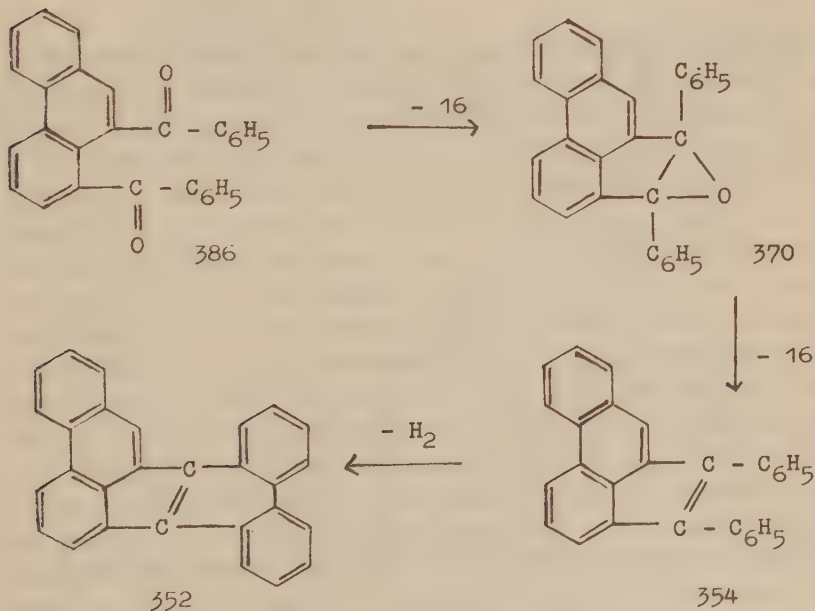
<sup>107)</sup> W. Dilthey, J. prakt. Chem. 259, 97 (1938)

<sup>108)</sup> R. Pschorr, Chem. Ber. 39, 3115

Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man diesen Kohlenwasserstoff mit Permanganat 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Auch hier wird dieses 1,10-Dibenzoylphenanthren vom Fp. 243-244° erhalten. (Beweis durch Mischschmelzpunkt) Das nach einer Pschorrschen Synthese <sup>108)</sup> beschriebene Phenanthren 1,10 dicarbonsäureanhydrid konnte zum Vergleich nicht herangezogen werden, da es sich bei dem bei dieser Umsetzung isolierten Produkt nach dem Massenspektrum nicht um die geforderte Säure handelte.

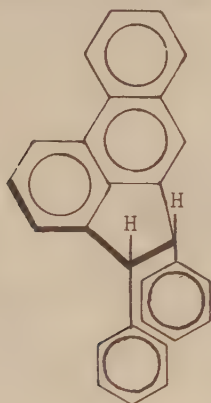
Einen weiteren eindeutigen Beweis für die Dibenzoylverbindung lieferte die Massenspektroskopie. Wie die Fragmentierung der Verbindung (100) zustande kommt, zeigt die folgende Übersicht.

Das Massenspektrum liefert den richtigen Wert (386) für das Molekülion und einige mit der Struktur im Einklang stehende charakteristische Spaltprodukte:





Nachdem die geschilderten Reaktionen und spektroskopischen Daten an der Struktur des 4,5-Diphenyl-Acephenanthrens schon jeden Zweifel ausschließen, sollen noch das Kernresonanzspektrum und das Massenspektrum als endgültiger Strukturbe-  
weis diskutiert werden.

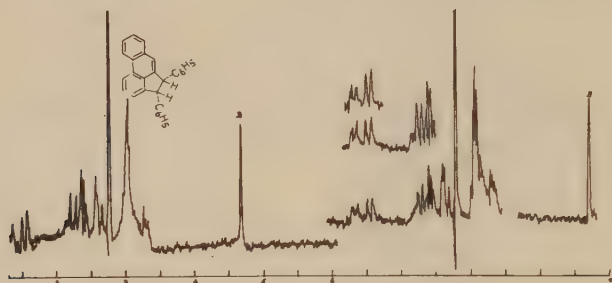


(98 a)

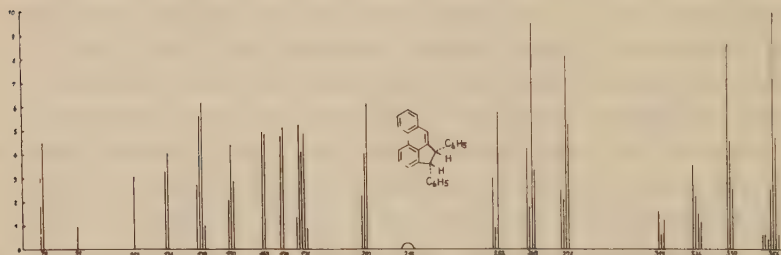
Im Kernresonanzspektrum des 4,5-Diphenyl-Acephenanthrens, das wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz (98 a) kein besonders gutes Spektrum ergab, sehen wir bei 1,4  $\tau$  und bei 2,4  $\tau$  zentriert zwei Multipletts, die in ihren Flächen im Verhältnis 2:6 stehen und den 8 aromatischen Phenanthrenprotonen zuzuordnen sind. Weiterhin zeigt sich bei 3,03  $\tau$  ein Multiplett, das 10 Protonen, nämlich den beiden Phenylgruppen entspricht. Diese Phenyle schirmen sich durch ihre Nachbarschaft in der cis-Verbindung gegenseitig ab und müßten dadurch gegenüber der trans-Verbindung bei etwas höherem Feld erscheinen, was auch wirklich der Fall ist. Demgegenüber werden die beiden Fünfringprotonen im Spektrum bei tieferem Feld auftreten als wenn sie trans stehen, da sie nicht mehr in den Abschirmungsbereich der Phenyle gelangen können. Wenn man weiterhin bei der cis-Verbindung den dem Fünfring gegenüberliegenden hinteren Benzolring des Phenanthrens außeracht-  
läßt, was auf die beiden Fünfringprotonen im Kernresonanz-

spektrum wenig Einfluß haben sollte, so kommt man zu einem symmetrischen Acenaphthenderivat. In diesem Molekül sind die beiden cis stehenden Protonen identisch und sollten ein Singulett ergeben. Damit im Einklang steht das Signal bei 4,66  $\tau$  dieses Kernresonanzspektrums.

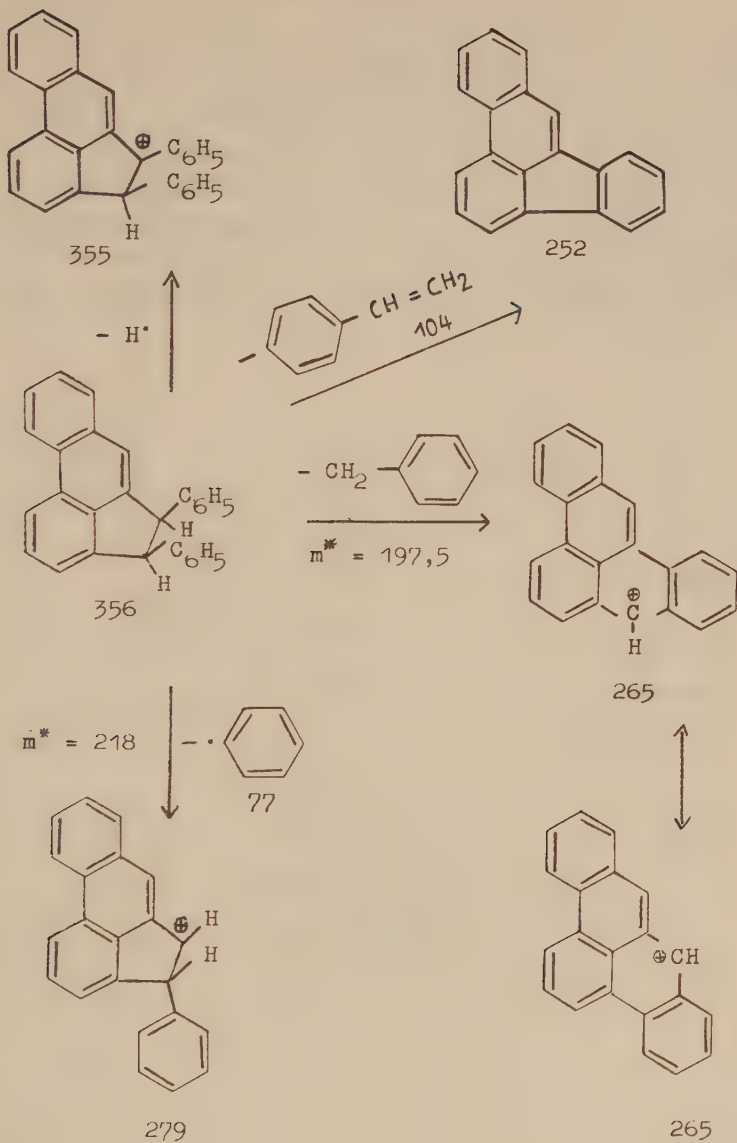
Acenaphthen Protonen zeigen ähnliche Verschiebungen. 109)

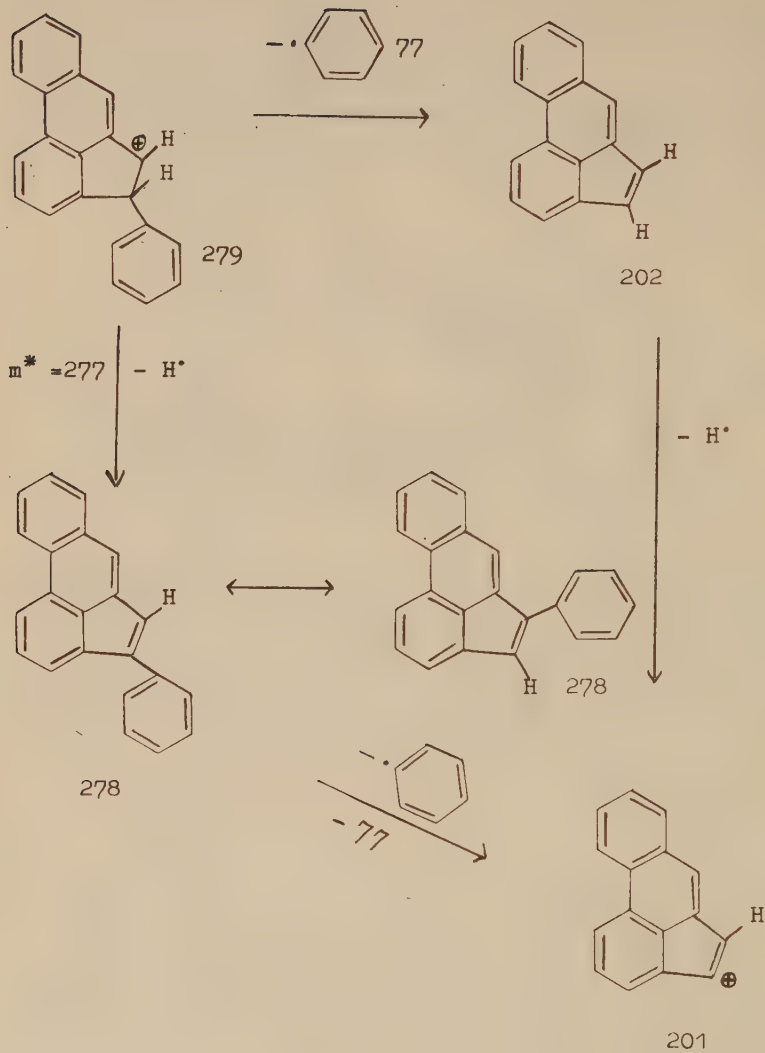


Das Massenspektrum zeigt in Übereinstimmung mit der Summenformel den Molekülpeak bei 356. Weiterhin läßt sich für die postulierte Verbindung folgender Zerfallmechanismus angeben. Die Abspaltungen von  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  können durch Umlagerungen verschiedenster Art zustandekommen.

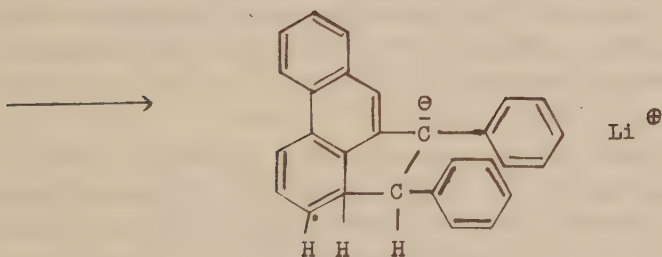
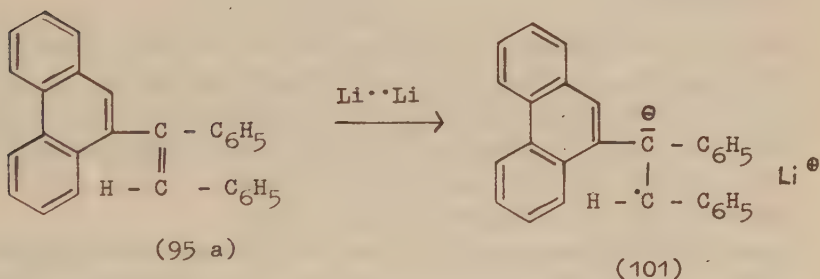


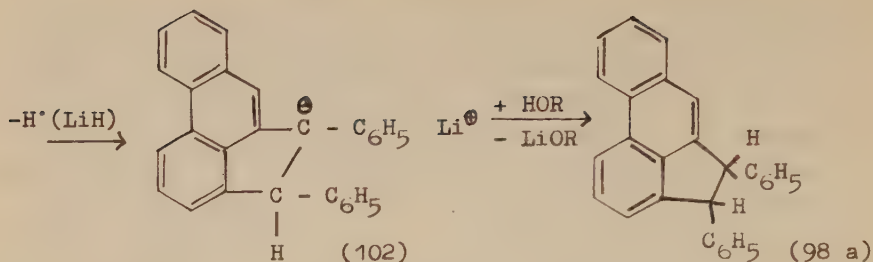
109) G. Wittig, W. Tochtermann und B. Knickel, Angew. Chem. 80, 149 (1968)





Der Ringschluß zum Acephenanthren könnte nach einem Radikalmechanismus verlaufen, indem ein Lithiumatom sein Elektron an die Doppelbindung abgibt unter Bildung eines Radikalanions, das seine Ladung über das Phenyl und das Phenanthren stabilisieren kann. Am Phenanthren in 1-Stellung erfolgt nun ein Angriff des Radikals unter Fünfringschluß und Austritt eines Wasserstoffradikals, das von einem Lithiumradikal unter Lithiumhydridbildung gebunden wird. Durch Zufügen von Alkohol wird der Lithiumkomplex unter Bildung des Acephenanthrens zer-  
setzt. Merkwürdigerweise entsteht hier die cis-Form (98 a)



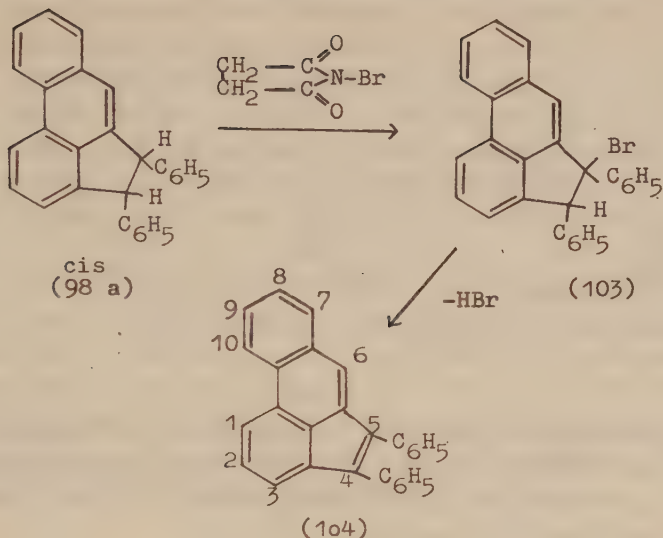


Dehydrierung zum 4,5-Diphenyl-acephenanthrylen mit N-Bromsuccinimid.

Wenn die Überlegung richtig ist, daß es sich auf Grund der völligen Übereinstimmung in den UV-Spektren der durch Lithiumumsetzung des Phenanthrylstilbens erhaltenen Verbindung und der durch Dehydratisierung mit Trifluoressigsäure dargestellten Substanz um cis-trans Isomere handelt, müßten diese durch Dehydrierung zum gleichen Produkt führen.

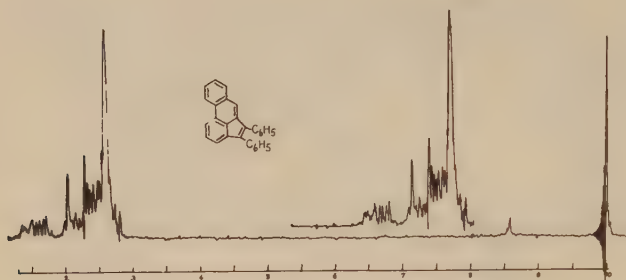
Daher erhitzt man zuerst das bei der Lithiumumsetzung erhaltene cis-Isomere in absolutem Tetrachlorkohlenstoff mit N-Bromsuccinimid im Molverhältnis 1:1. Im Verlauf der Reaktion kann die Entwicklung von Bromwasserstoff beobachtet werden. Nach Abtrennen des Succinimids, das durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt nachgewiesen wurde, resultieren gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 191°.

Das durch Substitution primär gebildete Bromderivat (103) kann in Substanz nicht gefaßt werden, da es spontan Bromwasserstoff abspaltet und gleich in den dehydrierten Kohlenwasserstoff des 4,5-Diphenyl-Acephenanthrylens übergeht.

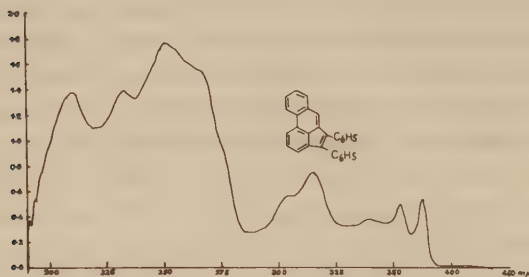


Seine Bestätigung findet die angenommene Struktur des Kohlenwasserstoffes (104) neben der CH-Analyse durch das IR-, NMR- und das Massenspektrum. Das IR-Spektrum zeigt das Absorptionsbild eines typischen Kohlenwasserstoffes mit einer C = C-Valenzschwingung bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  und einer Deformationsschwingung des einzigen an der Doppelbindung verbliebenen Wasserstoffes bei  $1385\text{ cm}^{-1}$ . Am stärksten treten dann noch die Banden der Waggingschwingungen, die von den am Ring vorhandenen Wasserstoffatomen senkrecht zur Ringebene herrühren, in Erscheinung. Im Massenspektrum findet sich der Molekülpeak bei 354 Masseneinheiten und im Kernresonanzspektrum ist das Signal bei 4,66  $\tau$  der Ausgangsverbindung verschwunden. Die Zahl der verbliebenen 18 aromatischen Wasserstoffe (einschließlich des einen olefinischen Protons dadurch erkannt werden, daß man die zwei  $\text{H}_1$  und  $\text{H}_{10}$  Protonen, die im Spektrum bei sehr tiefen  $\tau$ -Werten (zentriertes Multipllett bei 1,55  $\tau$ )

auftreten, mit den Multipletts der anderen Aromatensignale, die die Phenyle bei 2,58  $\tau$  überlagern, ins Verhältnis setzt.



Die Einführung einer weiteren Doppelbindung in Konjugation zur Phenanthrendoppelbindung verschiebt die ganzen Absorptionsbanden im UV-Spektrum nach längeren Wellen hin, was völlig im Einklang mit der Erwartung steht.



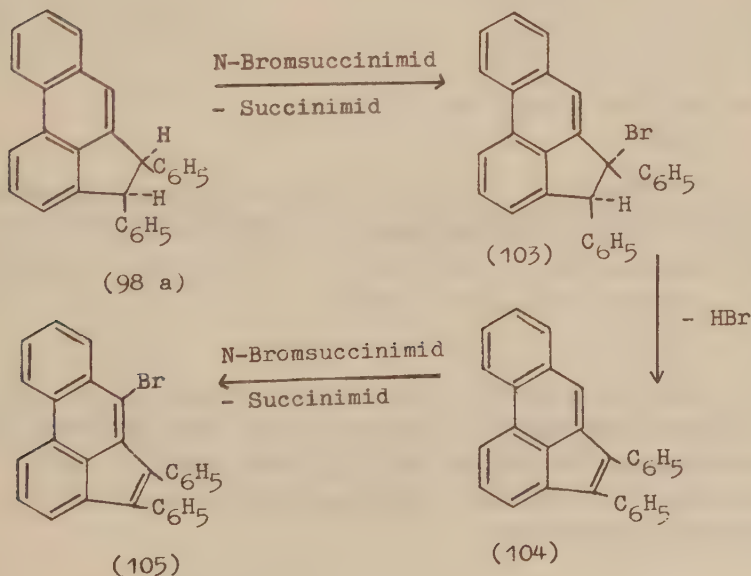
Die Dehydrierung des trans Isomeren soll bei der Beschreibung der Dehydratisierung des 1-Phenyl-2-Phenyl-2-Phenanthrylcarbinols mit Trifluoressigsäure behandelt werden.

Bromierung des 4,5-Diphenylcyclopentaphenanthrens.

Bei der Umsetzung des 4,5-Diphenyl-Acephenanthrens mit N-Bromsuccinimid im Molverhältnis 1 : 2 in absolutem  $\text{CCl}_4$  wird neben dem auf der Oberfläche schwimmenden Succinimid eine gelbe Substanz erhalten, deren Schmelzpunkt aus Cyclohexan umkristallisiert bei  $228-229^\circ$  liegt. Auch hier kann die Bromwasserstoffabspaltung beobachtet werden.

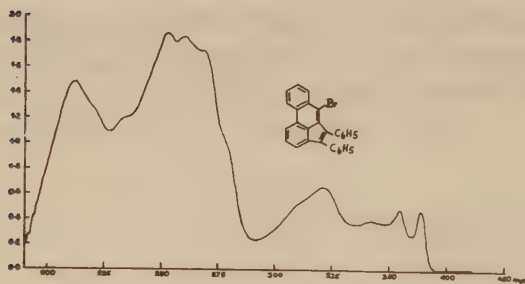
Das Molekül enthält Brom, wie sich einwandfrei nachweisen ließ.

Als Reaktionsfolge kommt primär im Acephenanthrenderivat die Substitution eines Wasserstoffes durch Brom in Frage, deren spontane HBr-Abspaltung zum 4,5-Diphenyl-cyclopentaphenanthren führt. Sekundär erfolgt dann durch das Vorhandensein eines zweiten Mols N-Bromsuccinimid eine Bromierung an der einzigen noch vorhandenen reaktionsfähigen Stelle <sup>110)</sup> zum 4,5-Diphenyl-6-brom-Acephenanthrylen (105).



Die Struktur ist durch IR-, UV-, NMR -und Massenspektrum sowie durch CH-Analyse gesichert. Von Bedeutung ist im IR-Spektrum das Fehlen der bei  $1385\text{ cm}^{-1}$  aufgetretenen Deformationsschwingung des an einer CC-Doppelbindung hängenden Wasserstoffes, während bei  $640\text{ cm}^{-1}$  eine neue eklatante Bande hinzukommt, die der CBr Schwingung zugeordnet werden kann. Im UV-Spektrum wird durch die Bromsubstitution eine geringfügige Verschiebung der Absorptionen nach längeren Wellen sichtbar. Darüber hinaus bestätigt das Massenspektrum das Molekulargewicht des bromierten Cyclopentaphenanthrens sowie einige mit der Struktur im Einklang stehende Spaltstücke.

#### UV-Spektrum (in n-Heptan):

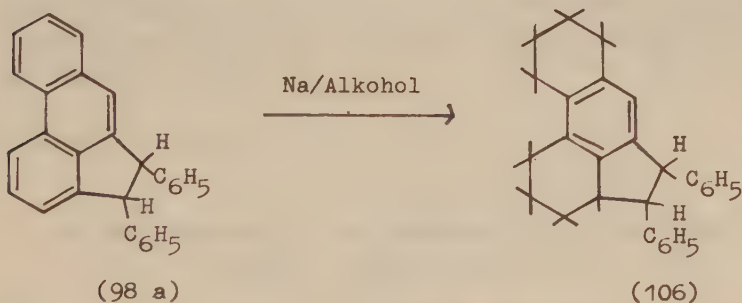


$\lambda_{\text{max}}$ : 223 (Sch) ( $\epsilon = 26300$ ) 235 (Sch) ( $\epsilon = 24600$ ) 253 ( $\epsilon = 38600$ ) 262 ( $\epsilon = 38400$ ) 269 ( $\epsilon = 36700$ ) 279 (Sch) ( $\epsilon = 20200$ ) 309 (Sch) ( $\epsilon = 10600$ ) 321 ( $\epsilon = 13850$ ) 342 ( $\epsilon = 8200$ ) 359 ( $\epsilon = 10400$ ) 377 m $\mu$  ( $\epsilon = 10600$ )

Diese Bromierungsreaktion stellt einen weiteren Strukturbe-  
weis für das durch Ringschlußreaktion mit Lithium erhal-  
tene Acephenanthrenderivat dar. Weiterhin gestützt wird  
dieses Ergebnis durch die nachfolgende Hydrierung des 4,5-  
Diphenyl-Acephenanthrens.

# Hydrierung des 4,5-Diphenyl-Acephenanthrens.

Mit  $\text{PtO}_2$ -Katalysator kann das 4,5-Diphenyl-Acephenanthren in ätherischer Lösung mit Wasserstoff nicht hydriert werden. Setzt man es aber 3 Stunden der Einwirkung des durch Natrium und Amylalkohol entwickelten Wasserstoffes aus, so resultiert nach dem Aufarbeiten ein zäher, öliger Rückstand, der sich nicht als einheitlich erwies und auch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Durch Säulenchromatographie kann die Substanz aber soweit gereinigt werden, daß nachfolgend aus Petroläther Kristalle vom Schmelzpunkt  $170-171^\circ$  isoliert werden konnten. Die CH-Analyse und das Massenspektrum bestätigen die Aufnahme von 8 Wasserstoffen in das Molekül.

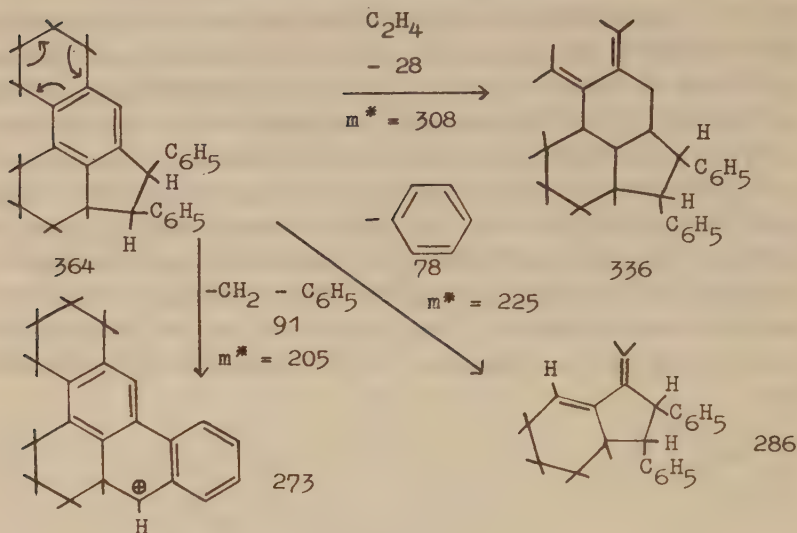


Neben dem Molekulargewicht von 364 für das Molekülion stehen 3 Zerfallsmechanismen mit der hydrierten Struktur im Einklang:

---

110) L. Horner und E. H. Winkelmann, Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie Band III, Verlag Chemie S. 116, 121

# Retro-Diels-Alder Zerfall



Außerdem spricht die Abspaltung von 43 Masseneinheiten ( $364 \rightarrow 321$ ) für eine gesättigte  $\text{C}_3$ -Einheit.

## Dehydratisierung mit Trifluoressigsäure.

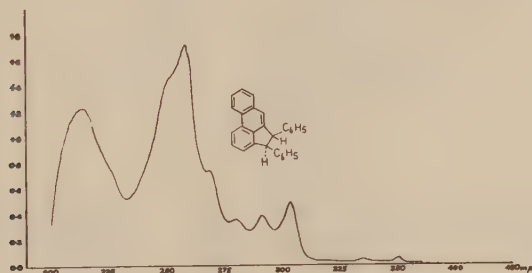
Erhitzt man das 1-Phenyl-2-Phenyl-2-Phenanthrylcarbinol eine halbe Stunde mit Trifluoressigsäure unter Rückfluß und arbeitet auf, so wird eine ölige Substanz isoliert, die an einer Aluminiumoxydsäule der Aktivität I mit Benzol als Laufmittel gereinigt wurde. Die aus Petroläther umkristallisierte Substanz schmilzt bei  $164-165^\circ$ .

Das IR-Spektrum macht klar, daß an dem ausgehenden Alkohol eine Dehydratisierung stattgefunden hat, allerdings nicht zu dem Phenanthrylstilben (95), wie die folgende Aufklärung ergab. Erwähnenswert sind die Valenzschwingungen der  $C = C$  bei  $1606\text{ cm}^{-1}$ , der  $=CH$  bei  $3030$  und der  $-CH$  bei  $2925\text{ cm}^{-1}$ .

Von ausschlaggebender Bedeutung für den Ringschluß aus der 9-Stellung des Phenanthrens nach der 1-Stellung, wobei die Doppelbindung in 9-10 Stellung des Phenanthrens erhalten bleibt und somit einem trisubstituierten Olefin vergleichbar ist, ist die Beobachtung der starken Deformationsschwingung des einzigen Wasserstoffatoms an der Doppelbindung bei  $1384\text{ cm}^{-1}$ .<sup>111)</sup>

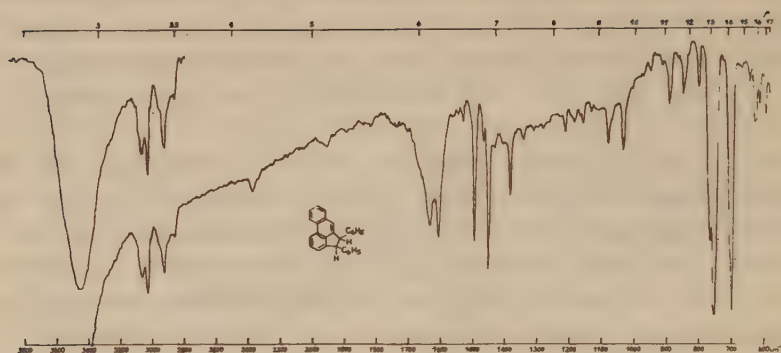
Diese Bande kann sowohl bei der cis-Verbindung des 4,5 Diphenyl-Acephenanthrens (98 a), als auch bei allen Verbindungen dieser Arbeit nachgewiesen werden, die diesem Konstitutionstyp entsprechen.

UV-Spektrum (Äthanol):

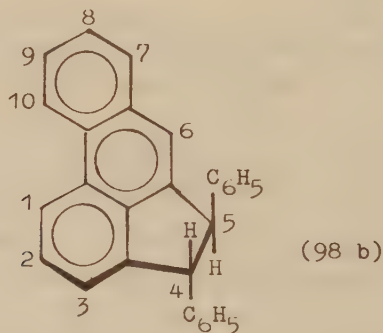


$\lambda_{\text{max}}$ : 250 (Sch) ( $\epsilon = 41600$ ) 259 ( $\epsilon = 50400$ ) 270 (Sch)  
 ( $\epsilon = 19900$ ) 281 ( $\epsilon = 9900$ ) 292,5 ( $\epsilon = 10500$ )  
 305  $\mu$  ( $\epsilon = 13100$ )

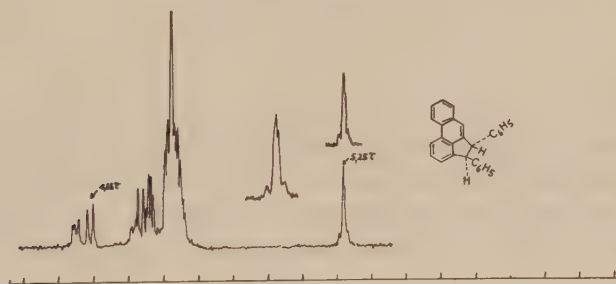
IR-Spektrum:



Da das Massenspektrum einen Molekularpeak von 356 für das Molekülion zeigt und in den Fragmentierungen sowie in den Absorptionsbanden des UV-Spektrums ist der cis-Verbindung des 4,5-Diphenylacephenanthrens völlige Übereinstimmung zeigte, lag der Gedanke nahe, diesen Kohlenwasserstoff als das trans-Isomere zu bezeichnen.

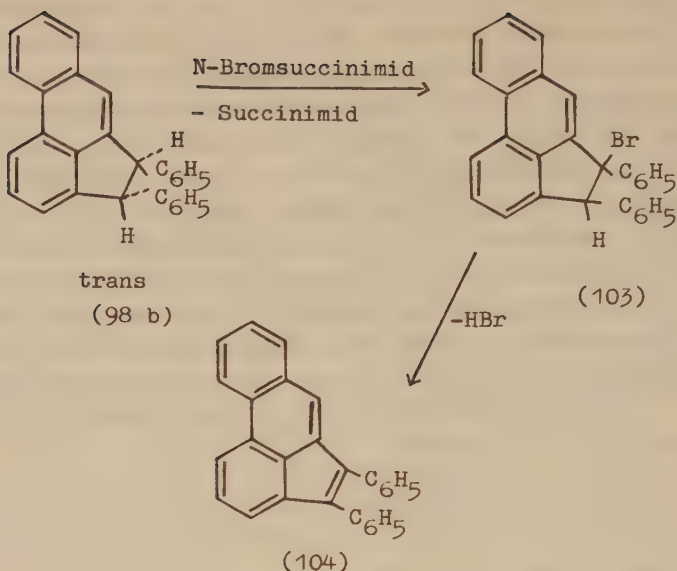


Im Gegensatz zur Verbindung (98 a), bei der im NMR-Spektrum die 2 Protonen am Fünfring auf einer Seite stehen und ein Singulett bei 4,66  $\tau$  ergeben, läßt die Verbindung mit den transständigen Protonen am Cyclopentanring ein AB System erwarten, was durch das Spektrum auch bekräftigt wird. Das Signal bei 5,25  $\tau$  zeigt 4 Linien mit einer Kopplungskonstanten von  $J_{AB} = 5$  bis 6 Herz. Solche Werte wurden für Fünfringprotonen beobachtet <sup>112)</sup>. Die Protonen gelangen durch die freie Drehbarkeit der phenylgruppen in deren Abschirmungsbereich und erscheinen bei höherem Feld als die cis-stehenden. Die aromatischen Protonen des Phenanthrens und der phenylgruppen ergeben drei Multipletts mit den Schwerpunkten bei 1,5  $\tau$ , bei 2,35  $\tau$  und bei 2,78  $\tau$ , deren Flächen im Verhältnis 2 : 4 : 12 stehen.



Den endgültigen beweis für das Vorliegen des trans-Isomeren liefert wiederum die Dehydrierung zum 4,5 Diphenylacephenanthrylen.

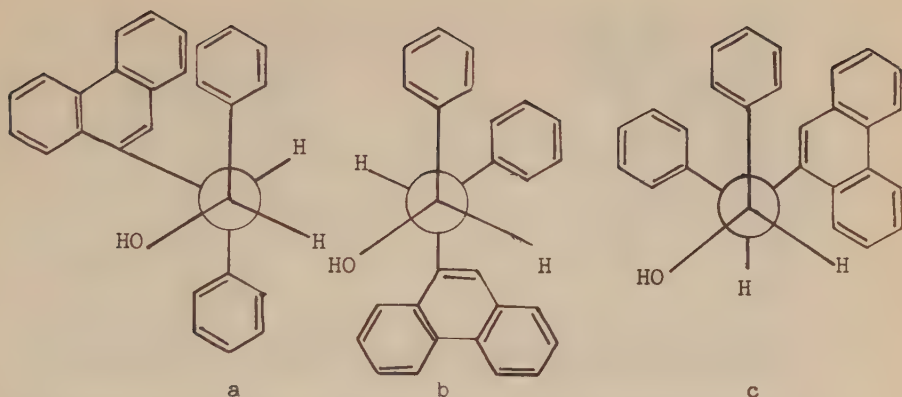
Durch Reaktion des mit Trifluoressigsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffes mit N-Bromsuccinimid im Molverhältnis 1:1 wird nach Abtrennen des Succinimids die aus Cyclohexan umkristallisierbare verbindung des Cyclopentaphenanthrens vom Schmelzpunkt 191° isoliert. Der Nachweis geschah durch Vergleich der Spektren und Mischschmelzpunkt mit der aus dem cis-Isomeren dehydrierten Substanz. (104)



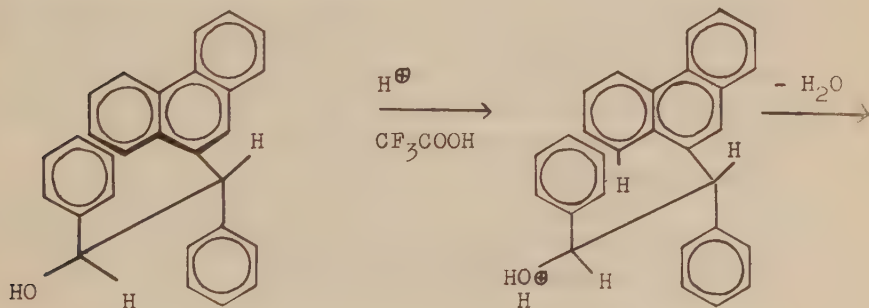
Das mit N-Bromsuccinimid primär entstehende Brom-Substitutionsderivat konnte ebensowenig in Substanz gefaßt werden, wie das (103) bei der Umsetzung der cis-Verbindung. Vielmehr spaltet es wiederum, wie nachgewiesen wurde, spontan HBr ab unter Bildung des dehydrierten Kohlenwasserstoffes (104).

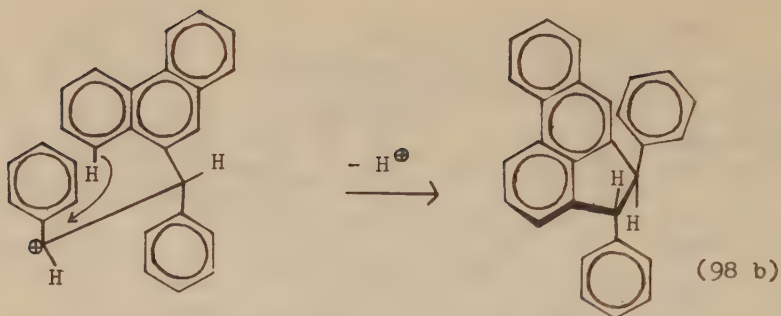
Die Erklärung für die Bildung des trans 4,5 Diphenyl-Acephenanthrens kann eine Modellbetrachtung geben. Wie die drei möglichen Konformationsisomeren (a, b, c) der Newman Projektionen zeigen, ist nur ein Ringschluß mit dem Phenanthren in den Formen a und b möglich, da nur hier eine Wechselwirkung zwischen der OH-Gruppe und dem Phenanthren in der 1-Stellung stattfinden kann.

112) H. Suhr, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, S. 156



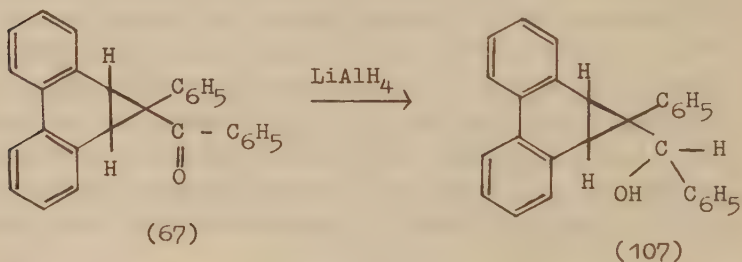
Weiterhin geht daraus hervor, daß sich die Phenylgruppen am wenigsten behindern, wenn sie zueinander transständig sind(a). Daher wird, wenn man einen  $E_1$ -Mechanismus annimmt das aus der Trifluoressigsäure stammene Proton sich primär an die OH-Gruppe anlagern, durch Wasserabspaltung ein Carboniumion gebildet werden, das sich so einstellt, daß die Phenylringe zueinander trans stehen. Das Carboniumion stabilisiert sich dann in einer intramolekularen elektrophilen Reaktion unter Ausbildung der Bindung zum Phenanthren und Entstehen des trans-Isomeren des 4,5-diphenyl-Acephenanthrens, (98 b) wobei sich ein Proton wieder abgespaltet.





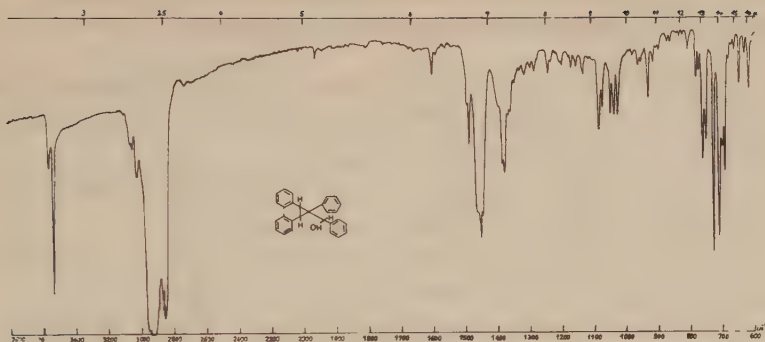
7-Phenyl-7-Hydroxybenzyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradien.

Wenn man das 7-Phenyl-7-Benzoyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradien in absolutem Äther mit Lithiumalanat reduziert, erhält man den entsprechenden Alkohol vom Smp.  $162^{\circ}$ .



Im IR-Spektrum des 7-Phenyl-7-Hydroxybenzylnorcaradien erscheinen bei  $1028\text{ cm}^{-1}$  die Ringdeformationsschwingung, außerdem bei  $3034$  und  $3064\text{ cm}^{-1}$  die CH-Valenzschwingungen des Cyclopropanringes. Eine starke Absorptionsbande bei  $1088\text{ cm}^{-1}$  ist der C-O Valenzschwingung zuzuordnen.

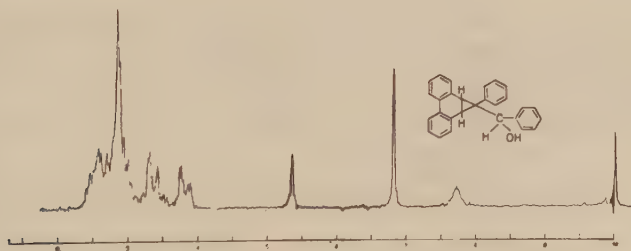
In Nujol aufgenommen zeigt das Spektrum weiterhin bei  $3538\text{ cm}^{-1}$  eine starke und bei  $3562$  eine schwächere OH-Bande. Das Vorliegen der beiden OH-Banden kann für zwei verschiedene Konformationsisomere gewertet werden.



Das Massenspektrum zeigt den Molekularpeak bei 374 und einige mit der Struktur im Einklang stehende Bruchstücke wie 356 (Abspaltung von Wasser) 279 und 278 (Abspaltung von Phenyl bzw. Benzol) und 265 (Abspaltung von Benzyl).

Einen eindeutigen Beweis lieferte die Aufnahme des NMR-Spektrums.

Die Phenylprotonen zeigen sich neben dem Phenanthren im Signalgebirge zwischen  $2\tau$  und  $4\tau$ . Die Cyclopropanprotonen treten als Singulett bei  $6,82\tau$  auf, während das Proton am Hydroxylkohlenstoff bei  $5,35\tau$  ebenfalls ein Singulett und die OH Gruppe ein breites Singulett bei  $7,72\tau$  ergeben.



Dehydratisierung von 7-Phenyl-7-Hydroxy-benzyl 2,3,4,5  
dibenzonorcaradien zum 9-Phenanthrylstilben.

Während das 7-Phenyl-7-Hydroxybenzyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradien bei  $0^{\circ}$  mit 48 %iger HBr nicht reagiert, läßt es sich in der Hitze dehydratisieren.

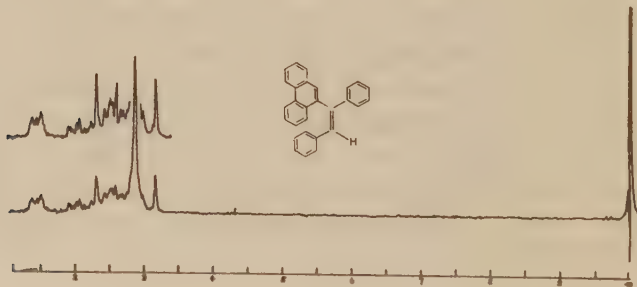
Die farblose Substanz, die sich aus Petroläther umkristallisieren läßt, schmilzt bei  $140^{\circ}$ .

Das IR-Spektrum und das Massenspektrum bestätigen das Entstehen eines dehydratisierten Kohlenwasserstoffes.

Wie ein Vergleich der Spektren und des Mischschmelzpunktes der Substanz mit dem unabhängig davon hergestellten, nämlich aus Benzyl-Phenyl-Phenanthrylcarbinol dehydratisierten (9-Phenanthryl)-stilben zeigt, handelt es sich dabei um das trans Isomere des <sup>92) 93)</sup>Stilbenderivates (95 b).

Das NMR-Spektrum gibt wenig Aufschluß, da alle Protonen im olefinisch-aromatischen Bereich liegen. Ein Multiplett bei 1,42  $\tau$  steht in seinen Flächen zum nachfolgenden Signalgebirge im Verhältnis 2 : 17.

Zu erkennen ist nur noch ein einzelnes olefinisches Proton, das als Singulett bei 3,15  $\tau$  erscheint. Dieses Proton erscheint nach höheren  $\tau$ -Werten verschoben als das Proton der cis-Verbindung, was vielleicht dadurch zu erklären ist, daß es in dem trans-Stilben in den Abschirmungsbereich des Phenyls zu liegen kommt.



Die Bildung des durch Dehydratisierung mit HBr in großer Ausbeute anfallenden trans-Produktes (95 b) kann nach folgendem Mechanismus ablaufen:

Nach Untersuchungen von Pittman und Olah <sup>113)</sup> <sup>114)</sup> ist als Zwischenstufe die Bildung eines Cyclopropylmethyl-Carboniumions anzunehmen. Dieses entsteht primär durch Anlagerung eines Protons an das OH von (107) und darauffolgende Wasserabspaltung. Durch Überlappung des freien p-Orbitales des C <sup>+</sup> (108) mit der dazu parallel stehenden Ebene des Dreiringes kommt es zu einer Ladungsdelokalisierung über den Cyclopropanring ("bisected form"). Die Phenylgruppen an C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> nehmen hier die energetisch günstigste Position, nämlich die trans antiparallele-Stellung zueinander ein.

H. G. Richey et al. <sup>115)</sup> betrachten die "bisected form" als symmetrisches Mittel für eine schnelle Umlagerung in Bicyclobutonium-Ionen als Zwischenstufe <sup>116)</sup>. Die darauffolgende Ringöffnung kann als "Homoallyl-Umlagerung" aufgefaßt werden, deren Stabilisierung durch Abspaltung eines Protons zum trans-Isomeren des 9-Phenanthrylstilbens erfolgt.

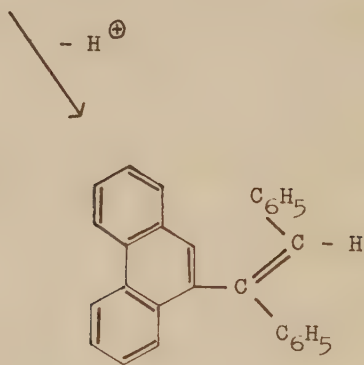
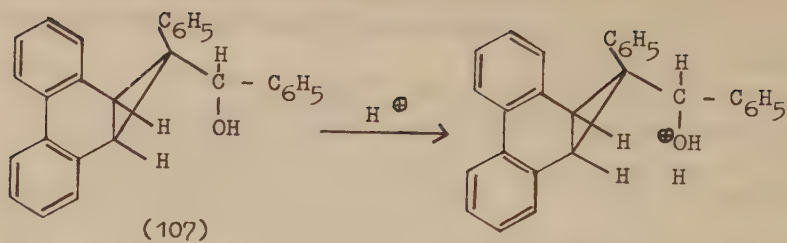
---

113) Pittman jr., C. U., und G. A. Olah, J. Amer. chem. Soc. 87, 2998 (1965)

114) Pittman, C. U. und G. A. Olah, J. Amer. chem. Soc. 87, 5123 (1965)

115) H. G. Richey jr., J. S. Liu, D. N. Lincoln und J. O. Turner, J. Amer. chem Soc. 87, 4533 (1965)

116) M. Hanack und H. J. Schneider, Fortschr. chem. Forsch. 8/4, 554 (1967)



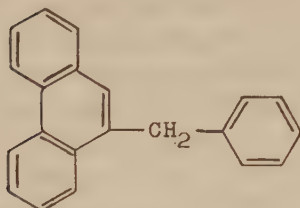
Wolff-Kishner-Reduktion des 7-Phenyl-7-Benzoyl-2,3,4,5-dibenzonorcaradiens.

Wenn man 7-Phenyl-7-Benzoyl-2,3,4,5-dibenzonorcaradien einer Wolff-Kishner-Reduktion unterzieht, indem man nach Huang-Minlon mit Hydrazinhydratlösung in hochsiedendem Triglycol als Lösungsmittel arbeitet, so werden nach dem Aufarbeiten aus Cyclohexan in der 1. Fraktion mit 35 %iger Ausbeute farblose Kristalle vom Schmelzpunkt  $154^{\circ}$  isoliert. Nachdem IR- und UV-Spektrum auf ein Phenanthrenderivat hingewiesen hatten, das Massenspektrum mit dem Molekularpeak bei 268 und den entstehenden Bruchstücken sowie das Kernresonanzspektrum (Singulett bei  $5,58 \tau$  für eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe; Multipletts für die Phenanthrénprotonen bei  $1,4 \tau$  zentriert, ferner zwischen  $1,9 \tau$  und  $2,6 \tau$ ; Signal für die Phenylprotonen bei  $2,81 \tau$ ) auf die Entstehung von 9-Benzylphenanthren hindeuteten, konnte diese Verbindung durch Mischschmelzpunkt mit einem auf anderem Wege dargestellten 9-Benzylphenanthren (109) endgültig bewiesen werden.

Als 2. Fällung aus Cyclohexan wurde weiterhin eine kleine Menge Kristalle vom Schmelzpunkt  $210^{\circ}$  gefunden, deren Struktur nicht völlig geklärt werden konnte. Eine Stickstoffbestimmung ergab das Vorhandensein zweier Stickstoffatome im Molekül.

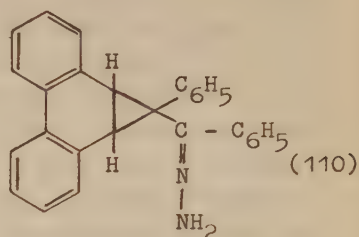
Das Massenspektrum zeigte einen Molekularpeak von 384, der mit einer Hydrazonstruktur (110) (Molekulargewicht 386) nicht zu vereinbaren ist. Außerdem veranlaßt das IR-Spektrum durch das Fehlen einer zweiten NH-Valenzschwingung (die eine NH-Bande erscheint bei  $3350 \text{ cm}^{-1}$ , Phenanthrenschwingungen zwischen  $700\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$  sind ebenfalls vorhanden) zu der Annahme, daß ein Heterocyclus der Art (111) entstanden sein könnte. Die Aufnahme des NMR-Spektrums bringt wegen der geringen Löslichkeit (aufgenommen in Brombenzol) keinen weiteren Aufschluß. (ein NH-Proton könnte dem Signal bei  $3,75 \tau$  zugeordnet werden;

das Phenanthrensystem ist nach den Multioletts im aromatischen Bereich ebenfalls erhalten)

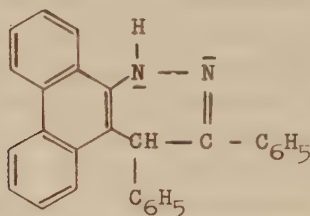


9-Benzylphenanthren

(109)



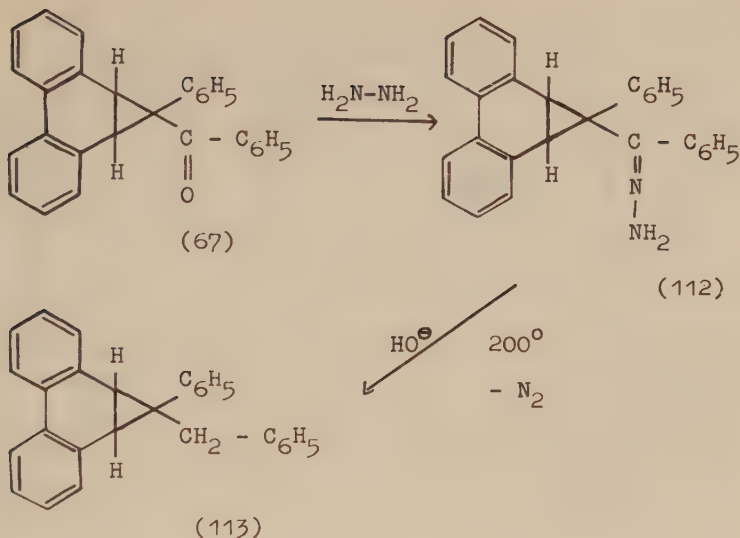
386



(111)

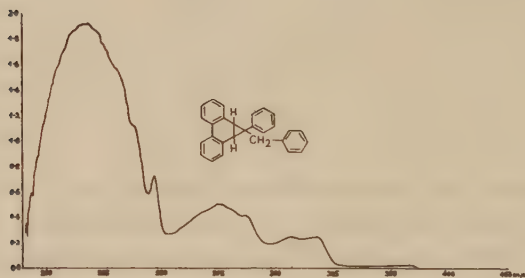
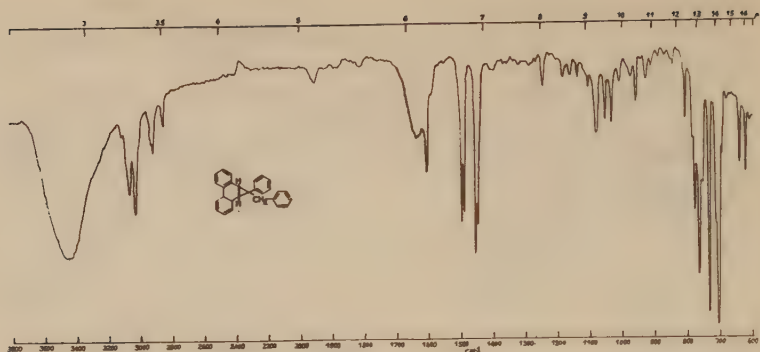
384

Der restliche Rückstand des Reaktionsprodukt wurde nach Entfernen des Cyclohexans mit Äthanol aufgenommen. Daraus resultierten in 3. Fraktion weitere farblose Kristalle vom Schmelzpunkt  $153-154^{\circ}$ , die aber mit 9-Benzylphenanthren nicht identisch waren und mit 45 % der Ausbeute den Hauptteil der Reaktion ausmachten. Die nachfolgenden spektroskopischen Untersuchungen verdeutlichen hier die für den Ablauf der Wolff-Kishner Reduktion erwartete Struktur der Verbindung (113)

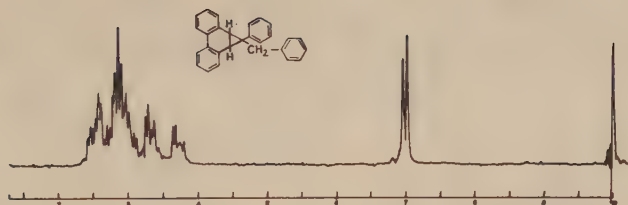


Im IR-Spektrum ist die Valenzschwingung der C = O Gruppe verschwunden. Dafür erscheinen die Valenzschwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppe bei 2850 und 2918 cm<sup>-1</sup>, während die Banden bei 3030 und 3062 cm<sup>-1</sup> den CH-Valenzschwingungen des Dreiringes zugeordnet werden können. Bei 1030 cm<sup>-1</sup> taucht die Ringschwingung des Cyclopropans wieder auf.

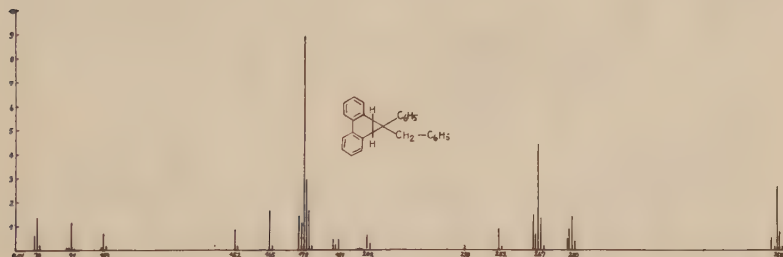
Im UV-Spektrum, das als wichtiger Beweis für die Struktur des Dibenzonorcaradienderivates (113) herangezogen wurde, kann man bei einem Vergleich mit dem UV-Spektrum der Ausgangsverbindung den gleichen Strukturtypus in den Absorptionen mit einer geringen bathochromen Verschiebung beobachten.

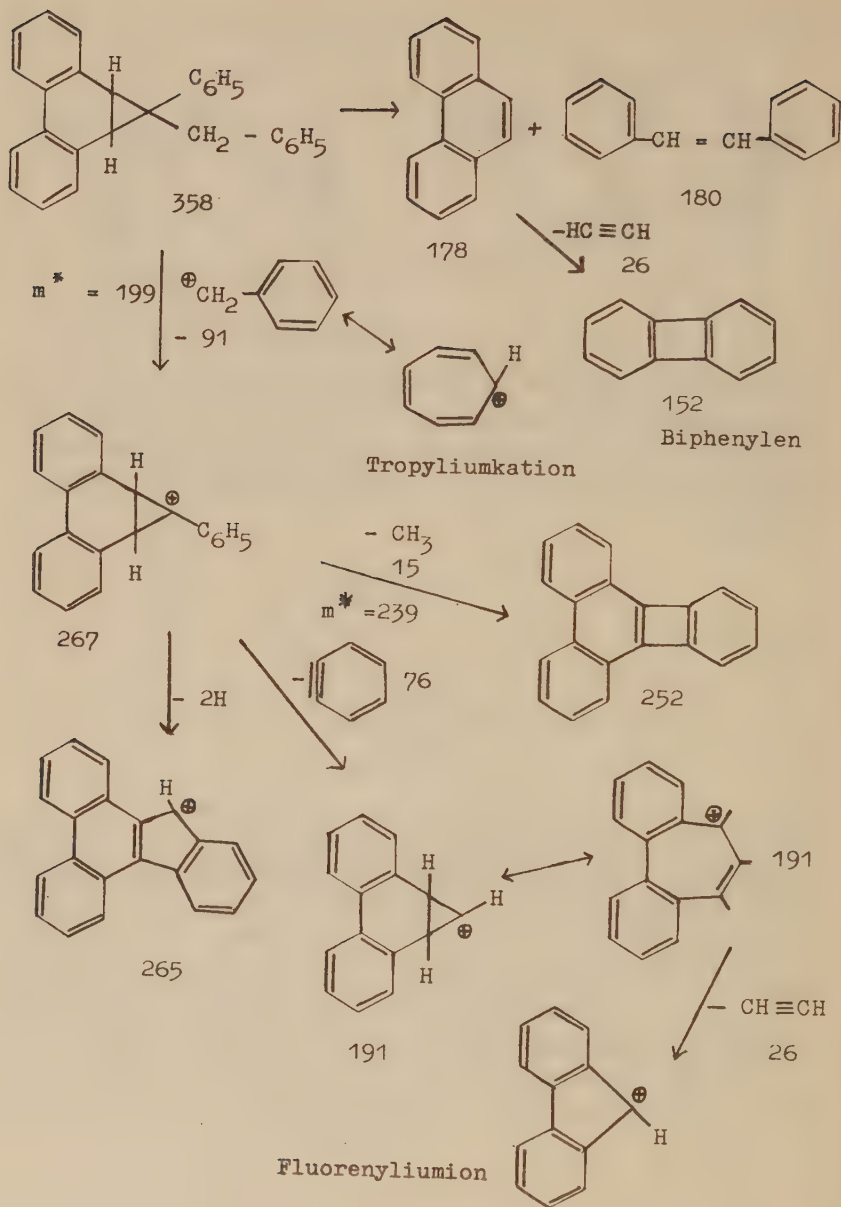


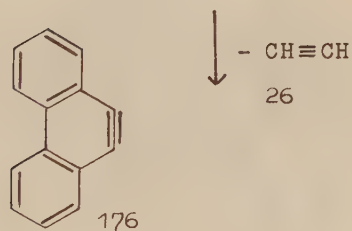
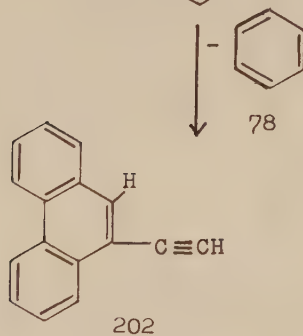
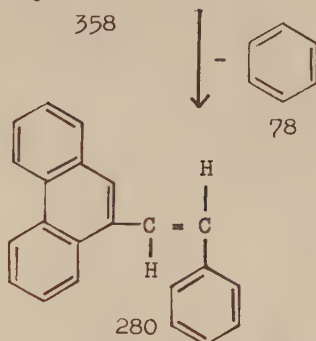
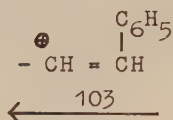
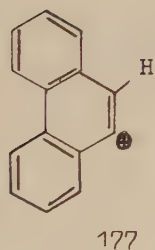
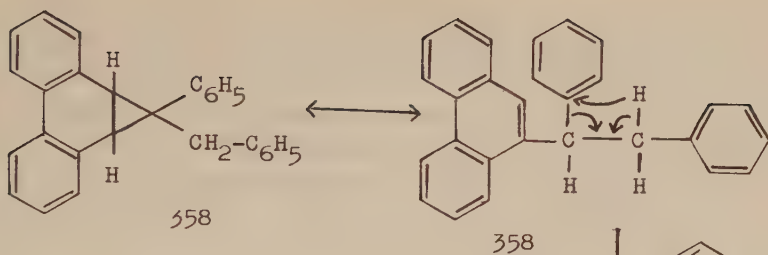
Eine Betrachtung des Kernresonanzspektrums des 7-Phenyl- 7-Benzyl-2,3,4,5 dibenzonorcaradiens steht völlig im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur. Der Signalkomplex mit vier Multipletts im aromatischen Bereich von 2,3 bis 3,8  $\tau$  erscheint für die Phenyl -und die Benzolringe des Dibenzonorcaradiens und verhält sich in seinen Flächen zu den Signalen der 4 restlichen Protonen der Methylengruppe und der Dreiringprotonen, die als zwei Singulets bei 6,96  $\tau$  und 7,02  $\tau$  erscheinen und nicht unterschieden werden können, wie 18 : 4.



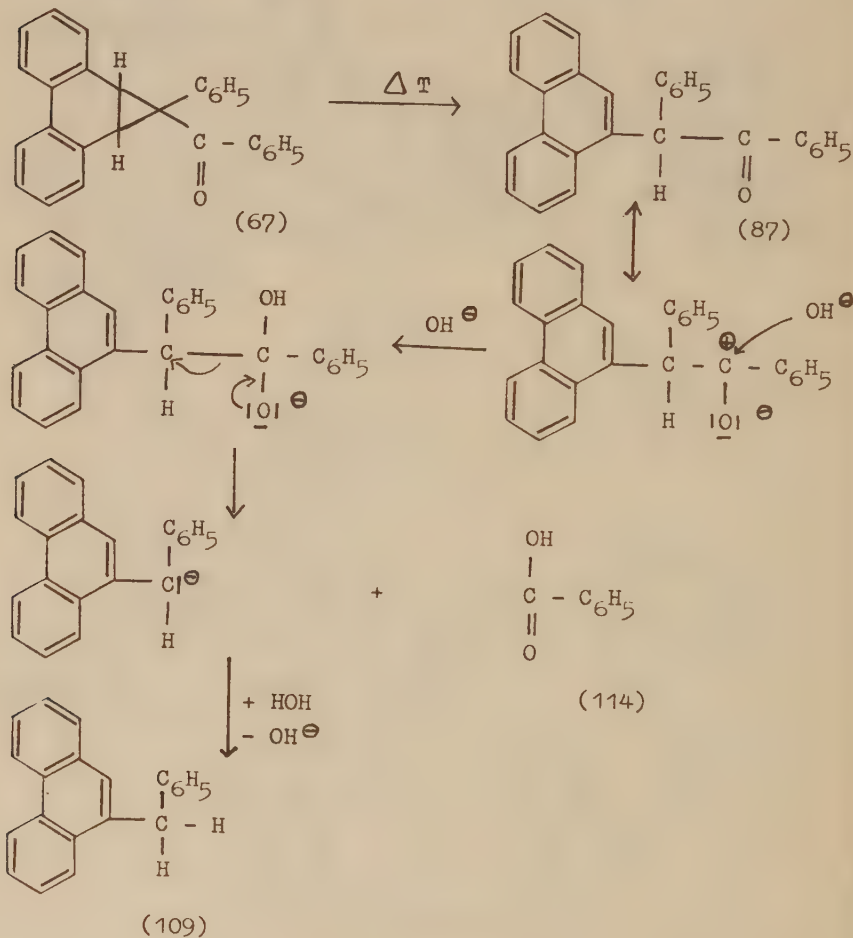
Als weiterer Beweis für die Struktur (113) kann das Massenspektrum angeführt werden. In Übereinstimmung mit der Summenformel ergibt sich ein Molekülpeak bei 358 sowie eine Reihe von Zerfallsprodukten, deren Zuordnung wie folgt geschieht.





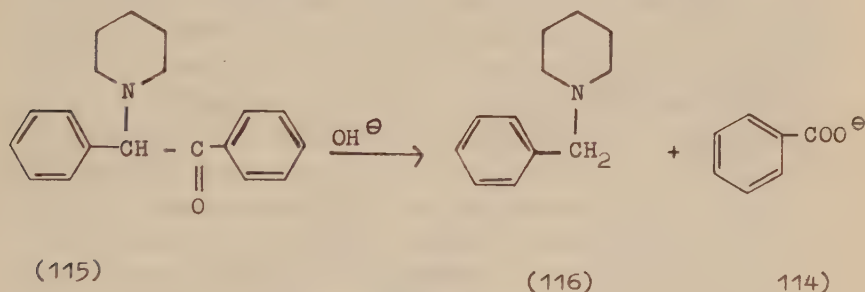


Die Erklärung für das Entstehen des 9-Benzylphenanthrens konnte erst gegeben werden, als im alkalischen Auszug des Reaktionsproduktes Benzoesäure in äquivalenter Menge gefunden wurde. Danach tritt also schon vor der Hydrazonbildung durch KOH und beim Erhitzen eine teilweise Säurespaltung in 9-Benzylphenanthren (109) und Benzoesäure (114) ein, nachdem das Norcaradienderivat (67) sich zum Phenanthrenderivat (87) isomerisiert hatte.



Zu dem gleichen Ergebnis der Säurespaltung mit noch höheren Ausbeuten gelangt man, wenn man an Stelle des 7-Phenyl-7-Benzoyl-2,3,4,5 dibenzonorcaradien schon das Phenyl -(9-Phenanthren)-benzylketon einsetzt.

Derartige durch starkes Alkali hervorgerufene Säurespaltungen sind schon manchmal bei Wolff-Kishner Reduktionen von  $\alpha$ -substituierten Ketonen nach der Huang Minlon Varianten als nebenreaktionen beobachtet worden. Zum Beispiel führte die basenkatalysierte Spaltung von  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -piperidino-acetophenon (115) zu N-Benzylpiperidin (116) und Benzoesäure (114) in 25 %iger Ausbeute. 117) 118) 119) 120)



117) H. H. Szmant, Angew. Chem. 80, 148 (1968)

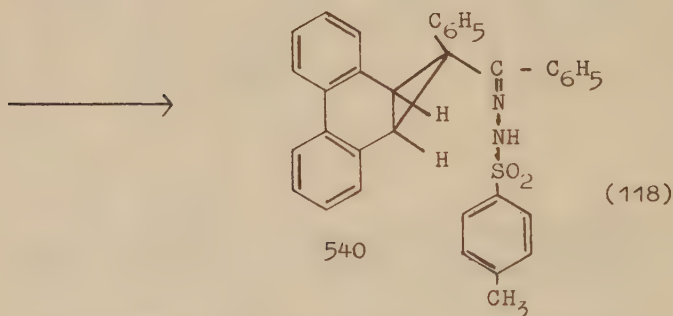
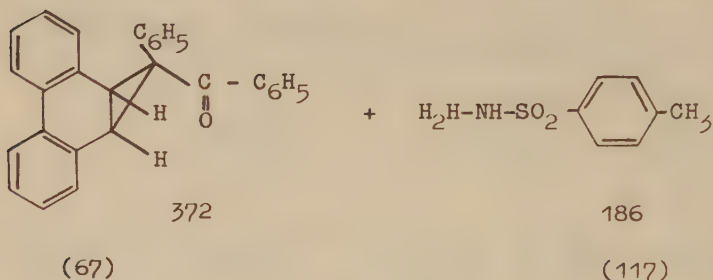
118) N. J. Leonard und R. C. Sentz, J. Amer. chem. Soc. 74  
1704 (1952)

119) N. J. Leonard und J. Gelfand, J. Amer. chem. Soc. 77  
3269, 3272 (1955)

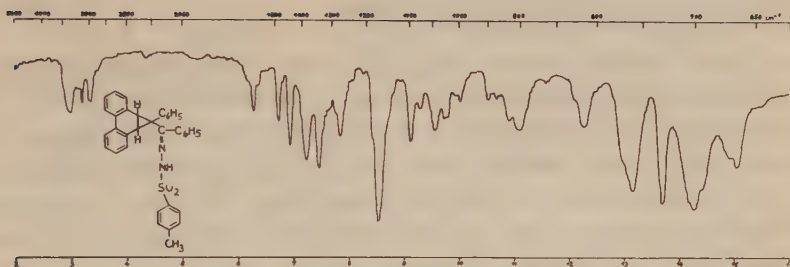
120) R. L. Letsinger und P. T. Lansburg, J. Amer. chem Soc.  
81, 935 (1959)

Umsetzung zum Tosylhydrazon des 7-Phenyl-7-Benzoyl 2,3,4,5  
dibenzonorcaradiens.

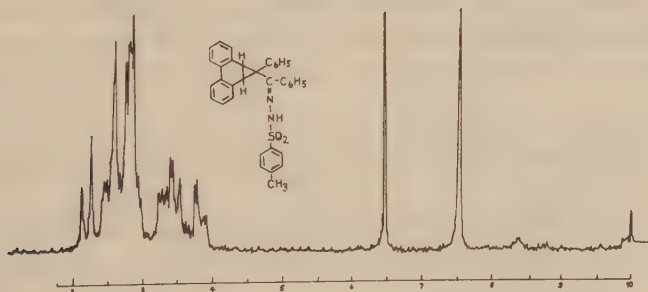
Setzt man 7-Phenyl-7-Benzoyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradien mit Tosylhydrazin (ein Überschuß ist von Vorteil) in Dioxan um, und läßt eine Woche stehen, so scheiden sich farblose Kristalle von entsprechenden Tosylhydrazon ab, die aus Äthanol umkristallisiert bei 165° unter Zersetzung schmelzen.



Im IR-Spektrum erscheinen bei 1170  $\text{cm}^{-1}$  und 1330  $\text{cm}^{-1}$  zwei starke Banden, die charakteristisch für  $\text{-SO}_2$ -Schwingungen sind. Die CH-Analyse und die molekulargewichtsbestimmung bestätigen die Struktur des Tosylhydrazons. Ebenfalls im Einklang mit der Tosylhydrazonstruktur steht das Massenspektrum.



Im NMR-Spektrum liegen im Bereich der aromatischen Protonen 2 Signale bei 2,15  $\tau$  und 2,25  $\tau$  und 2 Multipletts das eine zwischen 2,4 und 3,0  $\tau$  das andere zwischen 3 und 4  $\tau$ , deren Flächen im Verhältnis 2 : 15 : 6 stehen. Dabei können die unteren 2 Signale als  $A_2$ -Teil eines  $A_2B_2$ -Spektrums erkannt werden und somit 2 Protonen der p-Tolylgruppe zugeordnet werden, während die übrigen 2 Tolyprotonen mit den phenylischen und den Phenanthrenprotonen zusammen mit dem NH-Proton im Bereich dieser Multipletts zu finden sind. Die Cyclopropanprotonen ergeben ein Singulett bei 6,48  $\tau$  und die Methylgruppe am Tosylrest ein Singulett bei 7,55  $\tau$ .



Bamford-Stevens-Reaktion <sup>121)</sup> des 7-Phenyl-7-Benzoyl-2,3,4,5 dibenzonorcaradientsosylhydrazons.

Zu einer wasserfreien zum Sieden erhitzten Suspension von Natriummethylat und Diaethylenglycoldimethyläther <sup>122)</sup> <sup>123)</sup> (es kann auch Diaethylenglycoldiaethyläther Verwendung finden) wird unter magnetischem Rühren und Stickstoffschutz das Tosylhydrazon des 7-Phenyl-7-Benzoyl-2,3,4,5 dibenzonorcaradiens zugegeben. Das bei der Reaktion entstehende Methanol wird über eine Destillationsbrücke im Stickstoffstrom entfernt. Nachdem man noch eine Viertelstunde erhitzt hatte, wird der Diglym im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Phase enthielt nach dem Aufarbeiten und Umkristallisieren aus Äthanol farblose Nadeln, vom Schmelzpunkt 180°. Für den Ablauf der Reaktion bietet sich folgender Mechanismus an:

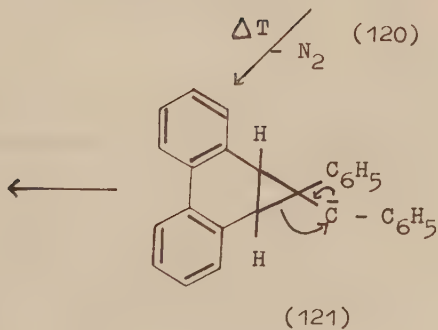
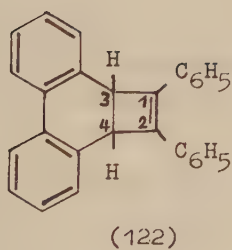
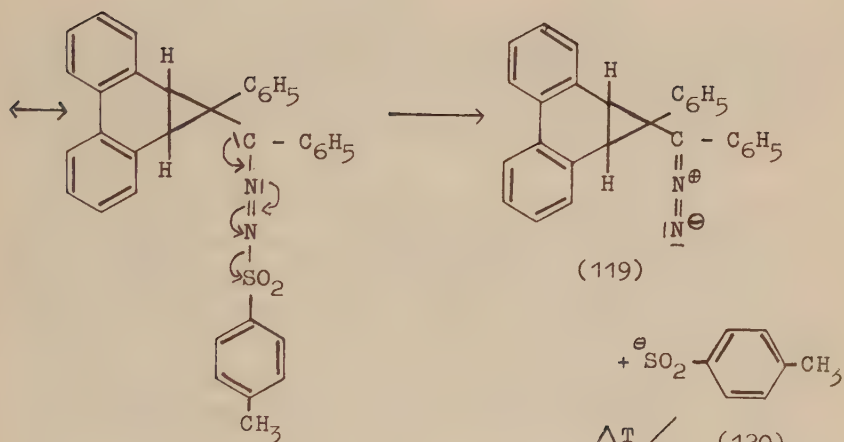
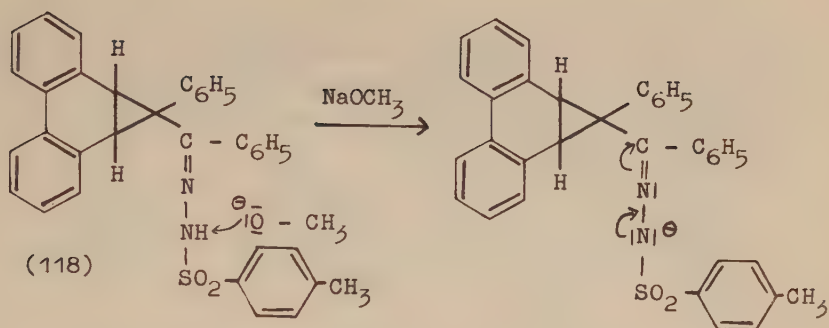
Durch Einwirkung des Natriummethylates auf das Tosylhydrazon des 7-Phenyl-7-Benzoyl-2,3,4,5 dibenzonorcaradiens (118) wird primär das Proton am Stickstoff unter Methanolbildung entfernt. Das entstandene Anion spaltet p-Toluolsulfinat (120) ab, wobei sich ein Aryldiazoalkan (119) bildet, das wiederum bei höherer Temperatur Stickstoff abspaltet (121). Die Bindung am Dreiring des Phenylkohlenstoffes geht auf und wandert elektrophil unter Ringweiterung an den intermediär entstehenden Carbenkohlenstoff, während das freie Elektronenpaar eine Doppelbindung zum Cyclobutenring (122) ausbildet.

---

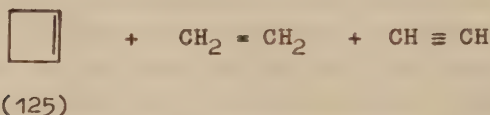
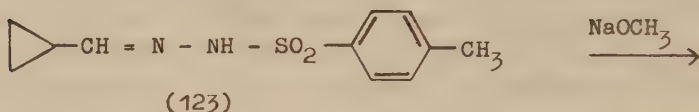
121) W. R. Bamford und T. S. Stevens, J. Chem. Soc. 1952, 4735

122) G. L. Closs, J. Amer. chem. Soc. 84, 809 (1962)

123) S. J. Cristol und J. K. Harrington, J. Org. Chem. 28, 1413 (1963)



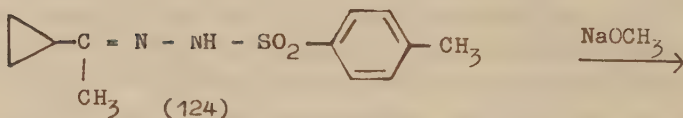
L. Friedman und H. Shechter <sup>124)</sup> berichten von einer ähnlichen Reaktion, wobei sie auf die Tosylhydrazone von Cyclopropan-Carboxaldehyd (123) und von Cyclopropylmethylketon (124) Natriummethylat einwirken ließen und zu Cyclobutenen (125) und (126) gelangten:



60 - 67 %

10 - 13 %

10 - 13 %

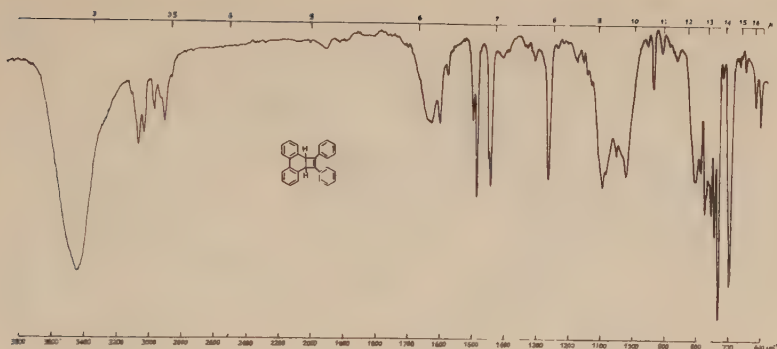


92 % (126)

1 %

2 %

Das IR-Spektrum zeigt die typischen Banden eines Kohlenwasserstoffes. Lord und Walker postulierten für die Lage der C = C-Valenzschwingung im Cyclobuten  $1566 \text{ cm}^{-1}$  und für Substituenten an der Doppelbindung eine Erhöhung dieser C = C-Frequenz, <sup>125)</sup> so daß das Auftreten der Bande bei  $1577 \text{ cm}^{-1}$  der C = C-Valenzschwingung des Cyclobutens zugerechnet werden könnte.



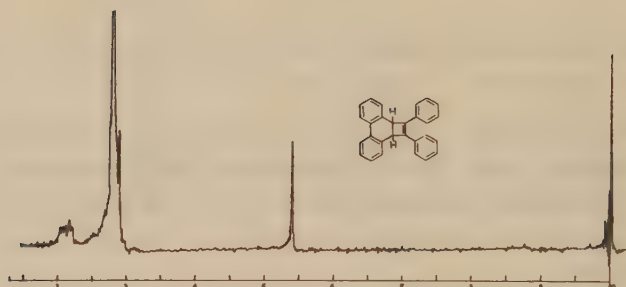
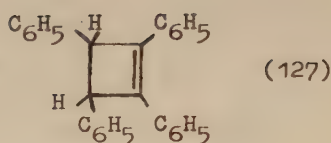
Die Absorptionsbande bei  $912\text{ cm}^{-1}$  könnte den Ringdeformations-schwingungen eines Cyclobutanringes zuzuordnen sein. (126) (127)  
Eine C-H-Valenzschwingung findet sich bei  $2900\text{ cm}^{-1}$ , während aromatische CH-Valenzschwingungen bei  $3030\text{ cm}^{-1}$  und  $3068\text{ cm}^{-1}$  erscheinen.

Das Kernresonanzspektrum des Dihydrophenanthrodiphenylcyclobutens zu deuten, macht keinerlei Schwierigkeiten. Es zeigt ein Multiplett bei  $2,15\tau$  zentriert, dem die inneren 2 Protonen des Phenanthrens angehören und ein Multiplett im Bereich zwischen  $2,4\tau$  und  $3,0\tau$ , das den restlichen Phenanthrenprotonen angehört, wird überdeckt vom Signal der beiden Phenylgruppen bei  $2,85\tau$ . Die beiden Vierringprotonen finden sich als Singulett bei  $5,4\tau$ , was für äquivalente Protonen erwartungsgemäß zutrifft. Als Beweis für die Lage der Cyclobutanprotonen mag das Spektrum des 1,2,3,4-tetraphenylcyclobutens (127) angeführt werden, bei dem die Vierringprotonen ebenfalls als Singulett bei  $5,38\tau$  erscheinen. (128)

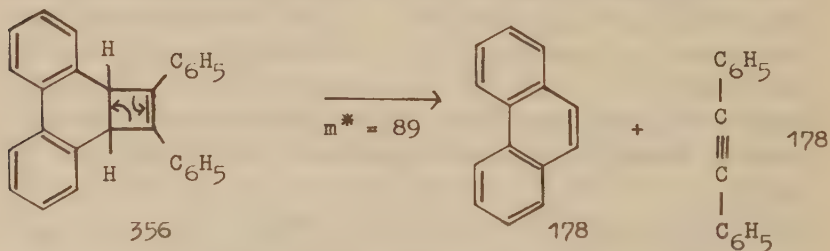
(124) L. Friedman und H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 82, 1002 (1960)

(125) Lord u. Walker, J. Amer. chem. Soc. 76, 2518 (1954)

(126) Derfer, Pickett, Boord, J. Amer. chem. Soc. 71, 2482 (1949)



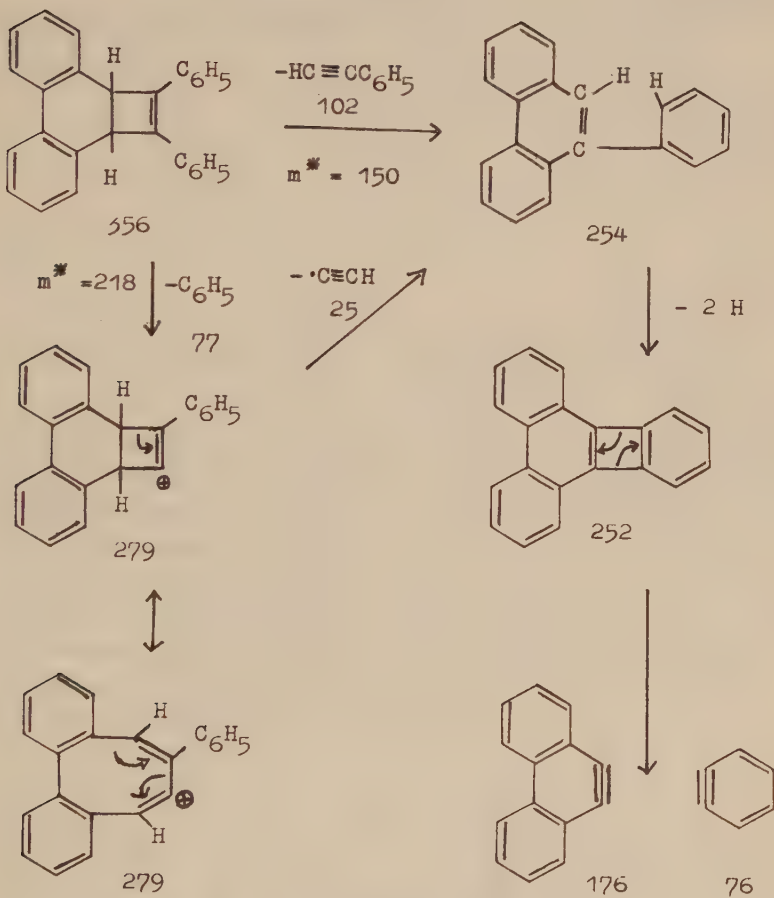
Den entscheidenden Beweis für das Entstehen von 1,2 Diphenyl 3,4 dihydrophenanthrocyclobuten lieferte das massenspektrum. Es zeigt den Molekularpeak (356) für das Molekölion und außerdem eine Hauptfrägmentierung in Phenanthren und Tolan wofür der metastabile Peak  $m^* = 89$  den Beweis liefert.

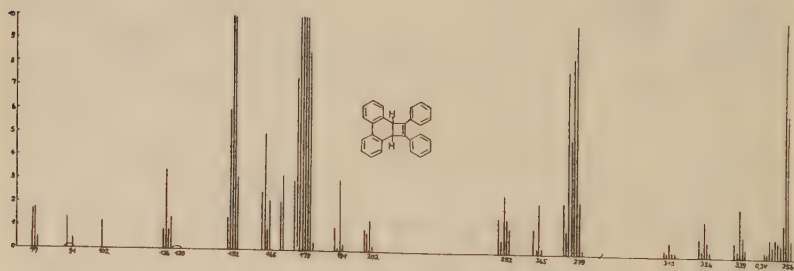
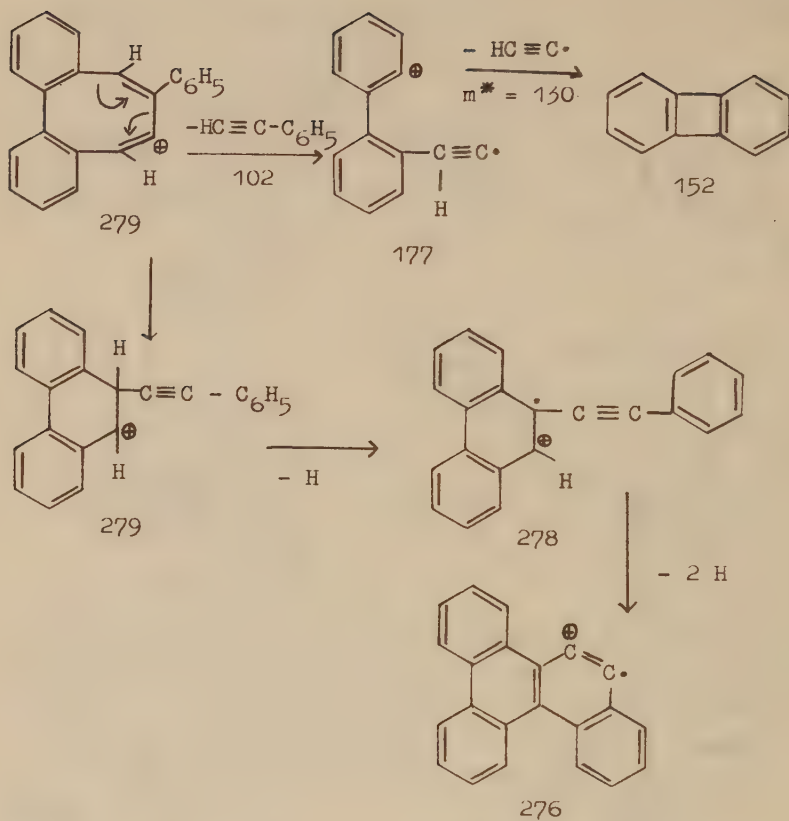


127) Roberts u. Charners, J. Amer. chem. Soc. 73, 5030, 5034 (1951)

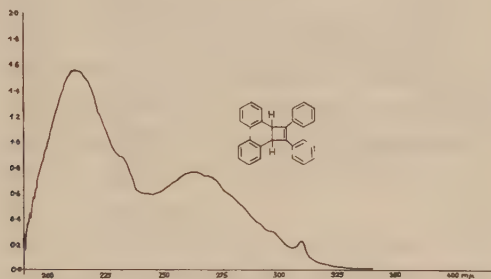
128) Frank A. Bovey Vol 1 NMR data tables for organic compounds Spektr. Nr. 3976

Einige weitere mit der Struktur im Einklang stehende Spaltwege:



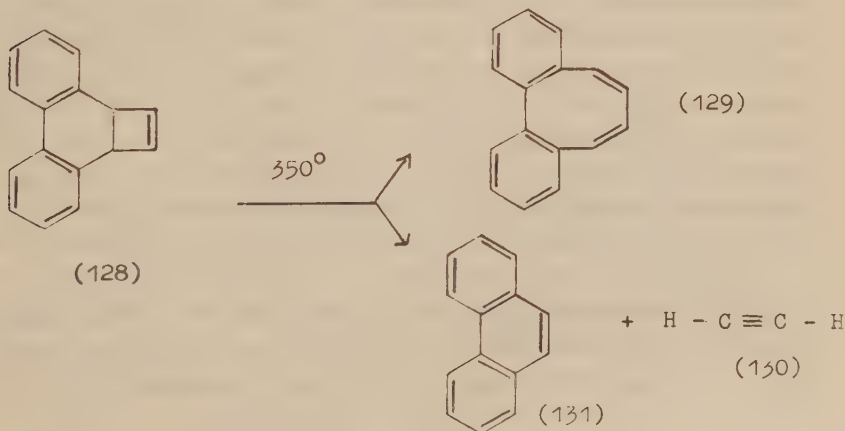


Das UV-Spektrum (aufgenommen in n-Heptan) zeigt mit den zwei Maximas bei 213 und 263 m $\mu$  und den Schultern bei 232,5, bei 297 und 310 m $\mu$  erwartungsgemäß keine dem Phenanthrengerüst entsprechenden Absorptionen.

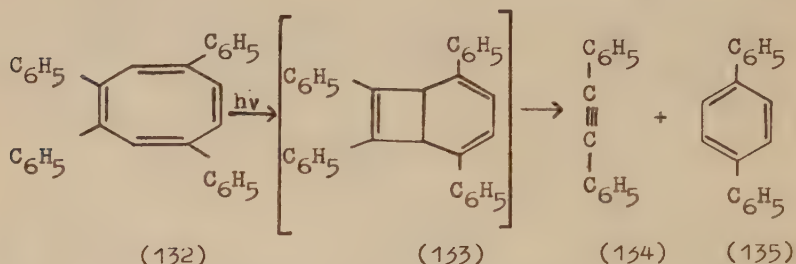


Da die Ausbeute bei dieser Umsetzung für das Dihydrophenanthro-diphenylcyclobuten nur etwa 15 % der Theorie ausmachte, wurde der Reaktionsrückstand weiter untersucht. Aus Äthanol konnten über 50 % Phenanthren ausgefällt werden, das durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum bewiesen wurde.

W. Frass und J. Wolpers<sup>129)</sup> beschreiben neben der bei 350° eintretenden Isomerisierung zum 1,2,3,4-Dibenzocyclooctatetraen eine teilweise Spaltung des Cyclobutenderivates (128) in Phenanthren und Acetylen.



Weiterhin wird von einem Zerfall durch Bestrahlung von 1,2,4,7-Tetraphenylcyclooctatetraen (132) über einen Vierring als Zwischenstufe (133) in Diphenylacetylen (134) und p-Terphenyl (135) berichtet. (130) (131)



Jedoch blieben versuche, das 3,4-Phenanthro-3,4 dihydro-1,2-diphenylcyclobuten (122) thermisch in phenanthren und Diphenylacetylen zu spalten, ohne Erfolg.

Die Verbindung (122) ließ sich in trockenem Zustand unzer setzt im Wasserstrahlvakuum bei 290-295° destillieren.

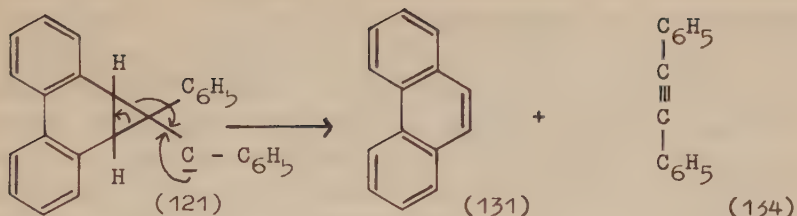
Da also die bildung des Phenanthrens aus dem Cyclobuten-derivat (122) durch thermische Zersetzung nicht erklärt werden konnte, liegt die Vermutung nahe, daß das Phenanthren durch Zerfall des intermediär gebildeten Carbens (121) entsteht.

Wenn diese Überlegung richtig ist, so müßte im öligen Lösungsrückstand Tolan gefunden werden. Die ersten Hinweise gab die Dünnschichtchromatographie (Kieselgel G Platten), als die Substanz mit zum Vergleich mitgelaufenen Diphenylacetylen (Gemisch von Cyclohexan: Benzol wie 5 : 1 als Laufmittel) gleiche Entfernungen vom Startpunkt aufwiesen. Den endgültigen Beweis brachte schließlich die Isolierung von farblosen Kristallen, die in Schmelzpunkt und Spektren mit Tolan identisch waren, Für die Zersetzung gilt also:

129) W. Frass und J. Wolpers, Angew. Chem. 75, 979 (1963)

130) E. H. White und R. L. Stern, Tetrahedron Letters 1964, 193

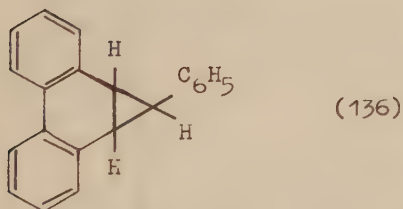
131) A. Padwa und R. Hartman, J. Amer. chem. Soc. 86, 4212 (1964)



Bei genauer Betrachtung der Dünnschichtplatten konnte man im unteren Drittel eine weitere Substanzzone feststellen, deren quantitative Isolierung zu einem Kohlenwasserstoff führte, der aus cyclohexan oder Äthanol umkristallisiert werden konnte und bei 125-126° schmolz.

Im IR-Spektrum treten neben den Banden der 1,2-Di- und der 1,2,3,4-Tetra-Substitution des Phenanthrens auch eine Monosubstitution bei 695  $\text{cm}^{-1}$  und 732  $\text{cm}^{-1}$  auf, außerdem erscheint bei 1030  $\text{cm}^{-1}$  eine für Cyclopropane charakteristische Gerüstschwingung.

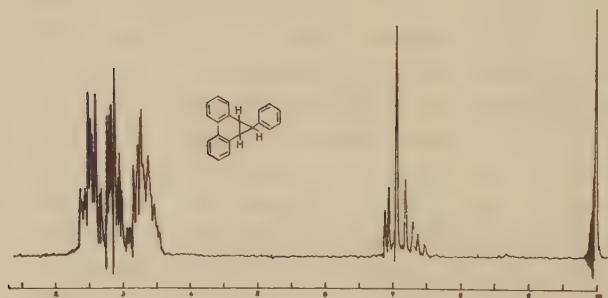
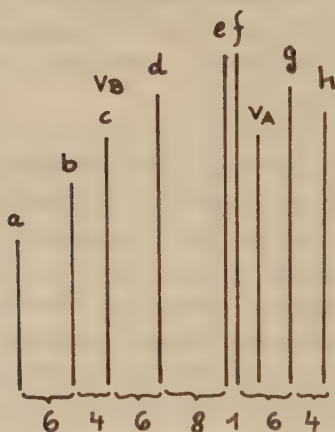
Beim Vergleich des UV-Spektrums mit dem der Ausgangsverbindung findet man das gleiche Absorptionsbild mit der gleichen Wellenlängen, so daß die Formulierung einer Struktur des 7-Phenyl-2,3,4,5 dibenzonorcaradiens (136) naheliegt:



Das Kernresonanzspektrum zeigt im aromatischen Bereich ein Signalgebirge, das den Protonen des Phenanthrens und der Phenylgruppe angehört. Die Integration ergibt dafür 13 Protonen. Im Bereich von 6,8 und 7,6  $\tau$  ist deutlich das Bandensystem eines  $A_2B$  Spektrums zu erkennen.

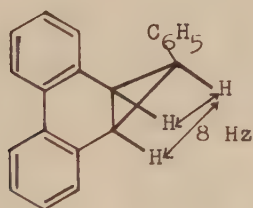
s wurden die Abstände der 8 Linien berechnet <sup>137)</sup> und mit den beobachteten verglichen:

| n Herz      | a    | b    | c | d | e    | f    | g    | h  |
|-------------|------|------|---|---|------|------|------|----|
| erechnet:   | -9,5 | -3,4 | 0 | 6 | 14,6 | 15,4 | 21,5 | 24 |
| beobachtet: | -10  | -4   | 0 | 6 | 14   | 15   | 21   | 25 |

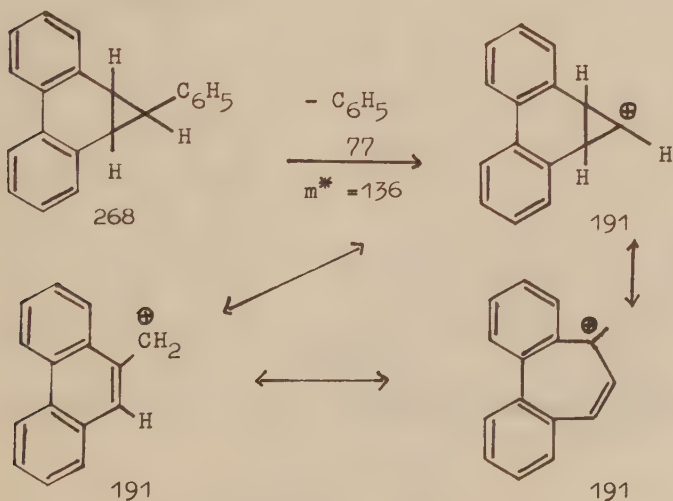


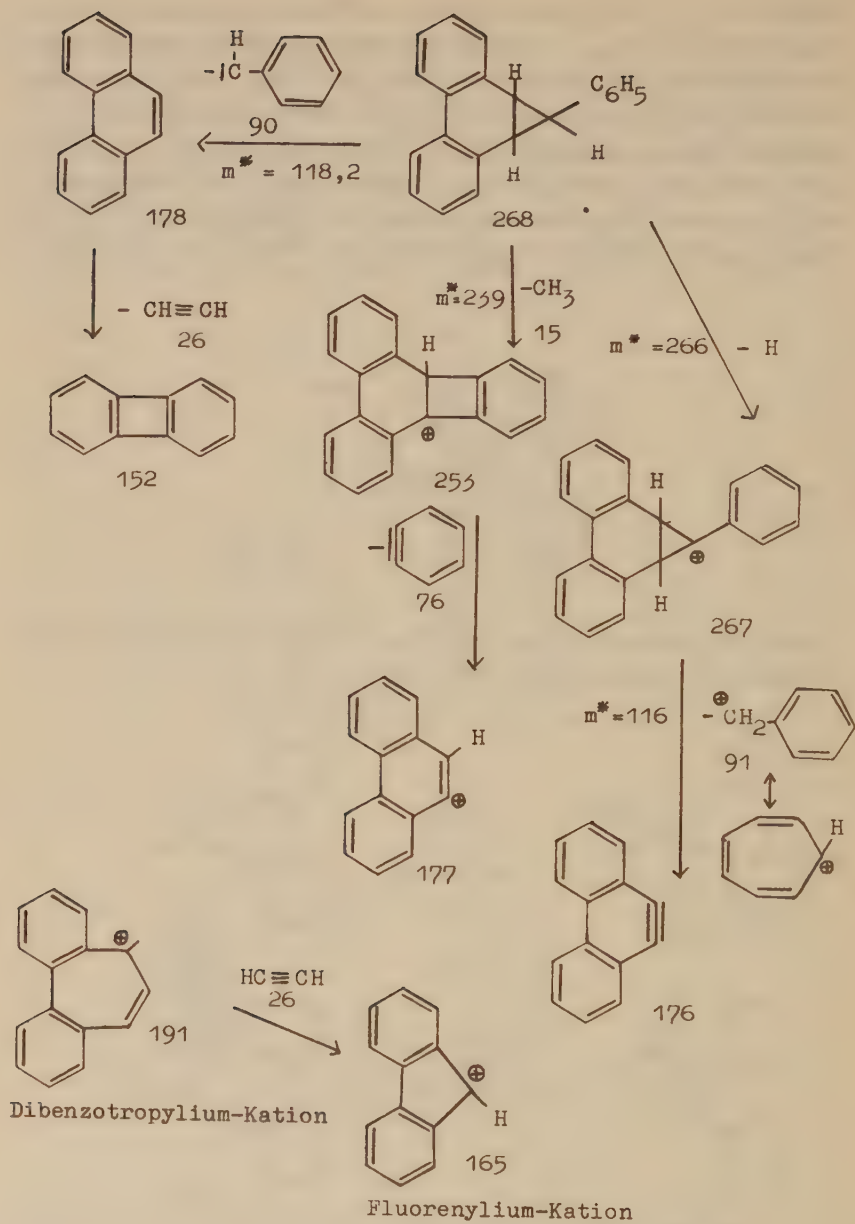
<sup>137)</sup> H. Suhr, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie S. 57

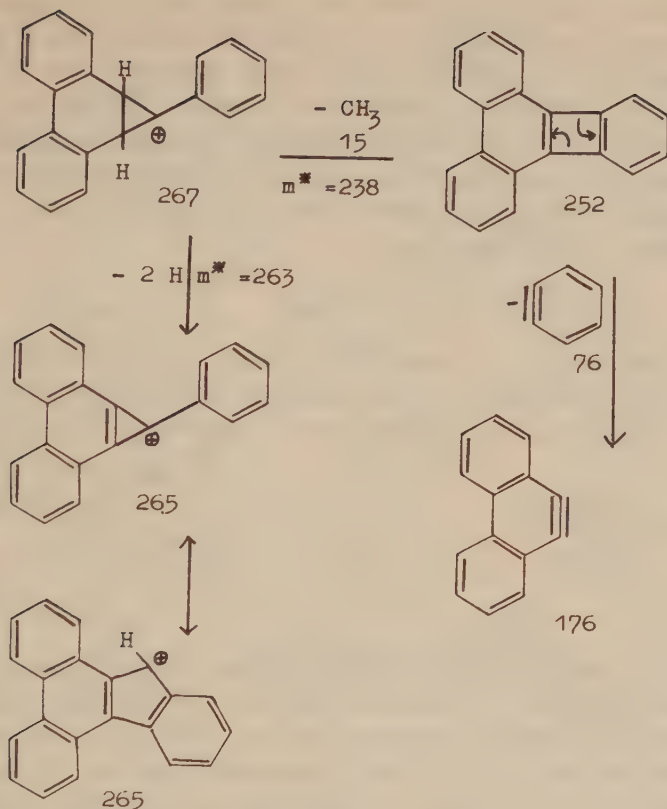
Für  $\delta = \nu_A - \nu_B$  wird 18 Herz gefunden, während die Kopplungskonstante  $J_{AB} = 8$  Herz beträgt ( $J_{AA} = 0$ ). Das Proton an der Spitze des Dreiringes koppelt also mit jedem der beiden Protonen am Phenanthren mit 8 Herz. Beobachtungen mit bekannten Dreiringkopplungen<sup>89)</sup> lassen den Schluß zu, daß es sich dabei um ein exo-Proton handelt, was auch erwartet wird, da die Ausgangssubstanz mit der Phenylgruppe über dem Phenanthrenringsystem liegt (136 a). (132) (133) (134) (135) (136)



Nach dem Massenspektrum läßt sich für das Molekölion (268) folgende Fragmentierung erkennen:

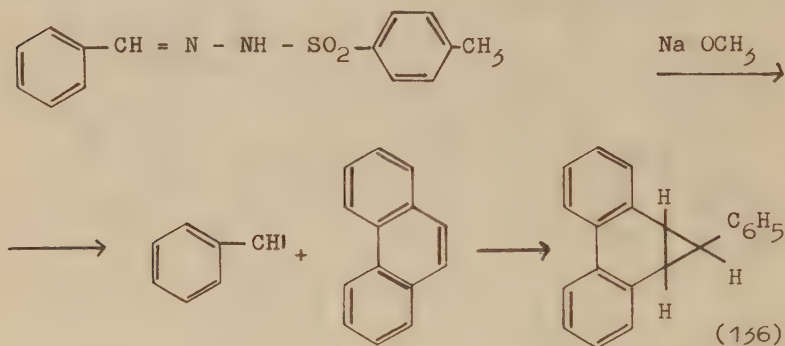






- 
- 132) H. M. Hutton und T. Schaefer, Can. J. Chem. 41, 684  
1623, 2429 (1963)
- 133) D. J. Patel, M. E. Howden und J. D. Roberts, J. Amer.  
chem. Soc. 85, 3218 (1963)
- 134) J. D. Graham und M. T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. 84,  
2249 (1962)

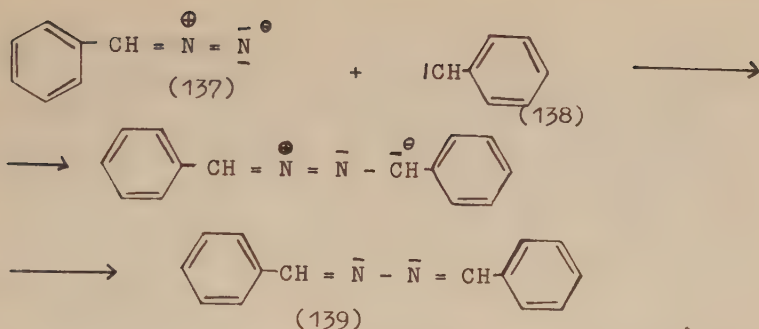
Obwohl schon die Spektroskopie die Struktur der Verbindung (136) beweist, wurde noch auf einem anderen Weg versucht, das 7-Phenyl-2,3,4,5 dibenzonorcaradien darzustellen. So beschreiben H. Nozaki, M. Yamabe und R. Noyori <sup>60)</sup> die Bildung von 7-Phenyl-2,3,4,5 dibenzonorcaradien in 0,2 % Ausbeute durch Bamford-Stevens-Reaktion von benzaldehyd-Tosylhydrazon und Addition eines intermediär gebildeten Phenylcarbens an Phenanthren in der Schmelze:



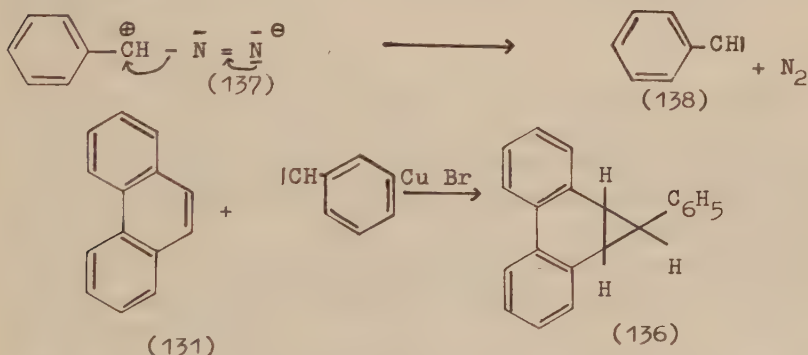
Doch brachte diese Umsetzung nicht das gewünschte Produkt. Ebenfalls hatte die Belichtung mit einer Hereus-Hochdruck-Quarzlampe von Phenyldiazomethan und Phenanthren in n-Petanolösung keinen Erfolg. Als Reaktionsprodukt konnte Dibenzylidenhydrazin (139) in guter Ausbeute isoliert werden, dessen Entstehung durch elektrophile Addition von Phenyldiazomethan (137) an Phenylcarben (138), das aus Phenyldiazomethan durch Verlust des Stickstoffes bei der Belichtung entstanden ist, erklärt werden kann.

135) K. B. Wiberg und B. J. Nist, J. Amer. chem. Soc. 85, 2788 (1963)

136) M. Karplus, J. Chem. Phys. 30, 11 (1959), J. Amer. chem. Soc. 85, 2870 (1963)



Läßt man dagegen Phenyldiazomethan, das aus Benzaldehyd-Tosylhydrazon mit Natriummethylat dargestellt wurde, auf Phenanthren in Methylenchloridlösung in Gegenwart von Kupferbromid einwirken,



so lassen sich nach 18 Stunden Reaktionsdauer, und Abtrennen von Phenanthren in 7 fraktionierten Fällungen und präparativer Dünnschichtchromatographie (Kieselgel G; Laufmittel: Cyclohexan/Benzol 5 : 1) des öligen Rückstandes Kristalle vom Schmelzpunkt 125° isolieren, deren Mischschmelzpunkt mit dem des 7-Phenyl-2,3,4,5 dibenzonorcaradiens der Bamford-Stevens-Reaktion keine Depression zeigte. Ebenfalls brachten Die Spektren völlige Übereinstimmung.

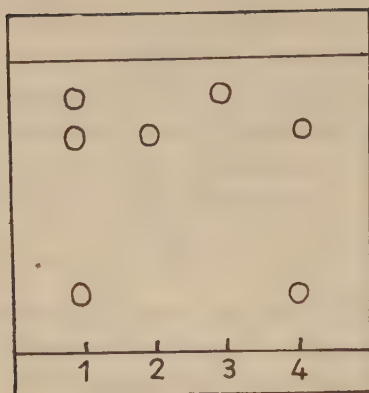
Kieselgel G Platte

Laufmittel:

Cyclohexan/

Benzol

5 : 1



1 = Bamford Stevens  
Rückstand

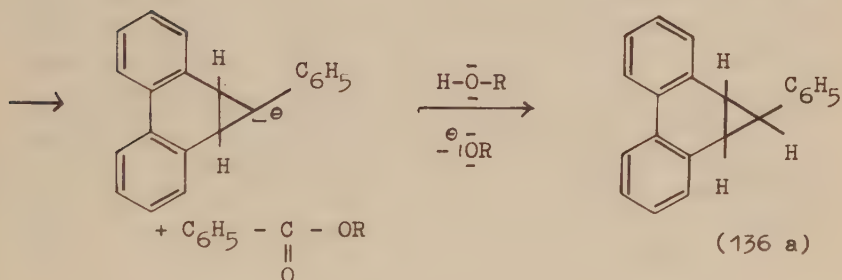
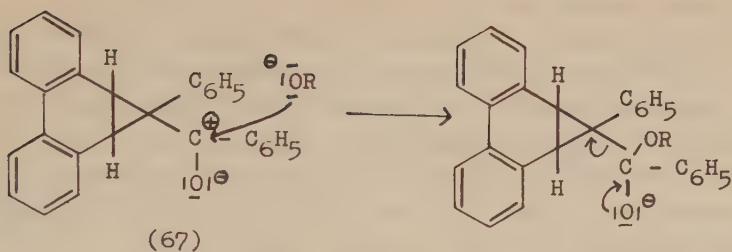
2 = Phenanthren

3 = Tolan

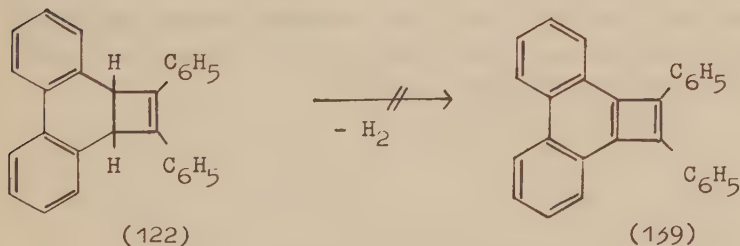
4 = Rückstand aus  
der Umsetzung  
von Phenanthren  
mit Phenyl-diazo-  
methan

Nachdem die Struktur der Verbindung (136) völlig gesichert ist, könnte die Bildung von 7-Phenyl-2,3,4,5 dibenzonorcaradien durch eine ähnliche Spaltung erklärt werden wie das Entstehen von 9-Benzylphenanthren (109) bei der Wolff-Kishner-Reduktion.

Das vorhandene 7-Phenyl-7-Benzoyl-2,3,4,5-dibenzonorcaradien muß dabei von der nicht quantitativen Umsetzung zum Tosylhydrazon (118) herrühren, was auch die geringe Ausbeute bedingt. Der große Überschuß an Natriummethylat und das bei der Reaktion gebildete Methanol führen zur Esterspaltung unter Erhaltung des Dreiringes, da bei den Siedetemperaturen des Diglyms die Isomerisierung zum Phenanthren noch nicht gelingt.

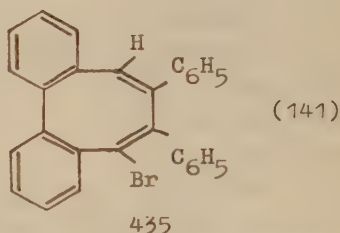
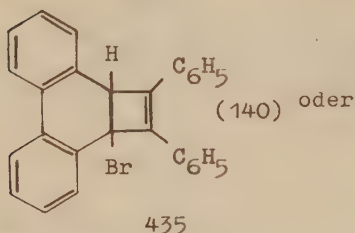


Versuche das 1,2 Diphenyl 3,4 dihydrophenanthrocyclobuten (121) durch Dehydrierung in das Cyclobutadienderivat (138) überzuführen, sind mißlungen. Sowohl mit Chloranil in Xylol-lösung als auch mit Selendioxyd in Dioxanlösung durch mehrstündiges Rückfließen konnte nur die Ausgangsverbindung zurückgewonnen werden.



Nach Berechnungen von A. Y. Meyer<sup>138)</sup>, nach denen die Stabilität dieses 1,2-Diphenylphenanthrocylobutadiens (139) nicht mit Sicherheit vorausgesagt werden konnte, sind bisher auch alle Versuche, auf anderem Wege, diese Substanz herzustellen, gescheitert.<sup>95)</sup>

Die Verbindung (122) nimmt jedoch bei der Umsetzung mit N-Bromsuccinimid in abs.  $\text{CCl}_4$  und einer Spatelspitze Benzoylperoxyd unter Substitution 1 Atom Brom auf, wie durch das Massenspektrum eindeutig bewiesen wurde. Eine Struktur der Formen (140) (141),



ist aber auf Grund des NMR-Spektrums (in  $\text{CDCl}_3$ ) unvereinbar. Vier Multipletts im Bereich von 1,3 und 3,2  $\tau$  enthalten 17 aromatische Protonen, denen gegenüber ein Singulett für 2 Protonen bei 9,9  $\tau$  nicht erklärt werden kann.

Das UV-Spektrum mit den Absorptionsmaxima bei 224, 255, 272 (Sch), 290 und 303  $\text{m}\mu$  gibt mit dem gegenüber der Ausgangsverbindung veränderten Bild keinerlei Aufschluß, während im IR-Spektrum im Einklang mit der Ausgangssubstanz Mono- und Disubstitution des aromatischen Bereichs zwischen 700 und 800  $\text{cm}^{-1}$  erhalten geblieben sind.

<sup>138)</sup> A. Y. Meyer, Tetrahedron 6215 (1968)

An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank  
abstatten, die mich bei der Ausführung dieser  
Arbeit unterstützten.

Für die Aufnahmen der NMR - Massen - und  
IR - Spektren:

Herrn Dr. Geibel, Herrn Dr. Haag, Herrn Günthner,  
Fräulein Schmidt.

Für die Ausführung der CH - Analysen:

Frau Brotanek und Herrn Zankel.

#### IV. Experimenteller Teil

---

##### I. Allgemeine Arbeitsmethodik in der Chemie der Phosphinalkylene

---

###### 1. Darstellung von Phosphoniumsalzen.

Triphenylphosphoniumsalze kann man durch Umsetzung äquimolarer Mengen eines Alkylhalogenids mit Triphenylphosphin darstellen. Die Reaktionsbedingungen richten sich nach der Natur der Halogenverbindungen. Die Umsetzung kann in Gegenwart eines Lösungsmittels <sup>139)</sup> <sup>140)</sup> (Benzol, Toluol, Chloroform, Dimethylformamid u. a.) oder ohne Lösungsmittel <sup>141)</sup> <sup>142)</sup> durch Zusammengeben von Halogenid und Triphenylphosphin erfolgen. Die erhaltenen Salze werden zur Reinigung mit Benzol ausgekocht und aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert. Zweckmässig ist es auch, die Salze in einem gut lösenden Solvents (z.B. Chloroform) aufzunehmen und mit Äther oder Essigester wieder auszufällen. Da Salze dazu neigen, Lösungsmittel festzuhalten, müssen sie vor der weiteren Verarbeitung sorgfältig davon im Vakuum befreit werden. Anschliessend trocknet man sie über Phosphorpentoxid bei erhöhter Temperatur im Hochvakuum.

---

139) G.Wittig, H.Eggers, P.Duffner, Liebigs Ann.Chem. 619, 10 (1958)

140) F.Kröhnke, B. 83, 293 (1950)

141) A.Mondon, Liebigs Ann. Chem. 603, 115 (1957)

142) A.Michaelis, H.v.Soden, Liebigs Ann. Chem. 229, 295 (1885)

## 2. Darstellung der Triphenylphosphinalkylene.

Zur Gewinnung der Triphenylphosphinalkylene läßt man auf die Triphenylphosphoniumsalze zur Entfernung des zum Phosphor  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffs geeignete Basen einwirken. Da die nicht resonanzstabilisierten Ylide empfindlich gegen Sauerstoff und Wasser sind, muss unter Stickstoff und völligem Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet werden. Folgende Methoden zur Protonenabspaltung kommen in Anwendung.

### a) Die Natriumamid-Methode.

Bei Zugabe katalytischer Mengen von Eisen-(III)-ionen zu einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak entsteht Natriumamid. In die Suspension des  $\text{NaNH}_2$  wird das Phosphoniumsalz gegeben, wobei das Amid-Anion als Protonenakzeptor fungiert und das in flüssigem Ammoniak unlösliche Ylid ausfällt. Nach dem Verdampfen des Ammoniaks über ein Hg-Ventil wird mit einem absoluten Lösungsmittel ausgekocht und bei guter Löslichkeit des Ylids von Natriumhalogenid in einer Stickstoffritze abfiltriert, anderenfalls in Suspension weiterverarbeitet.

### b) Die Alkoholat-Methode <sup>46)</sup>

Als Basen kommen bei dieser Methode Natriummethylat, Natriumäthylat oder Kalium-tert.-butylat, die in den entsprechenden Alkoholen gelöst werden, in Anwendung. Es erfolgt spontan die Bildung der Ylide bzw. der im Gleichgewicht befindlichen Phosphoniumalkoholate.

### c) Die metallorganische Methode. <sup>46)</sup>

Als Protonenakzeptoren dienen hierbei Lithiumphenyl oder n-Butyllithium in Äther oder Tetrahydrofuran, Hexan, Benzol oder Toluol als Lösungsmittel, wobei das Phosphoniumsalz mit der berechneten Menge der Metall-Organyl-Lösung in Suspension bis zur vollständigen Umsetzung gerührt wird. Das Ende der Reaktion zeigt der Gilman Test an. <sup>143)</sup>

d) Die Dimethylsulfoxyd-Methode <sup>46) 144) 145)</sup>

Natriumhydrid setzt sich mit wasserfreiem Dimethylsulfoxyd zum Dimethylsulfoxylatanion  $\text{CH}_3\text{-SO-CH}_2^-$  um, das aus dem zugegebenen Phosphoniumsalz das Ylid bildet. Als Lösungsmittel dient überschüssiges Dimethylsulfoxyd.

e) Die Natriumhydrid-Dimethylformamid-Methode <sup>47)</sup>

Wird eine Suspension von Natriumhydrid in Dimethylformamid in Gegenwart eines Phosphoniumsalzes längere Zeit bei Raumtemperatur gerührt, so bildet sich unter Wasserstoffentwicklung das Ylid.

f) Die Alkalihydroxyd-Methode <sup>146)</sup>

Phosphoniumsalze, die durch eine Carbonyl oder Carbalkoxygruppe stabilisiert sind, können mit verd. Laugen in das Ylid umgewandelt werden, da sie gegen Luft und Feuchtigkeit beständig sind.

3. Nachweis von Triphenylphosphin. <sup>147)</sup>

Mit Hilfe einer Tüpfelreaktion kann Triphenylphosphin qualitativ mit großer Empfindlichkeit nachgewiesen werden. Auf ein Stück Filterpapier gibt man einige Tropfen einer 2 %igen benzolischen Lösung von p-Nitrobenzylchlorid und versetzt mit einigen Tropfen der zu untersuchenden Lösung, erwärmt die Probe kurze Zeit im Trockenschrank auf  $120\text{-}140^\circ$ .

Bei Anwesenheit von Triphenylphosphin entsteht p-Nitrobenzyltriphenylphosphoniumchlorid, das bei Zugabe von verd. NaOH das leuchtend rote Triphenylphosphin-p-nitrobenzyliden ergibt.

---

143) H. Gilman und F. Schultze, J. Amer. chem. Soc. 47, 2002 (1925)

144) E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84  
866 (1962) 87, 1345 (1965)

145) B. D. Denney und J. Song, J. org. Chem. 29, 495 (1964)

146) O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser  
und P. Zeller, Helv. chim. Acta 40, 1242 (1957)

4. Darstellung der Bis-Phosphoniumsalze, die in den Versuchen verwendet wurden.

Die Dihalogenverbindungen werden mit Triphenylphosphin in trockenem Dimethylformamid umgesetzt, wobei etwa 30% Überschuß an Triphenylphosphin verwendet werden. Die Bisphosphoniumsalze fallen schon beim Erwärmen aus, werden aber noch einige Zeit unter Rückfluß gekocht, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Das auskristallisierte Salz wird abgesaugt und zur Entfernung von noch anhaftenden Triphenylphosphin mit Benzol kurze Zeit ausgekocht. Durch Zugabe von Äther kann aus dem Filtrat noch weiteres Salz ausgefällt werden. Die Salze werden vor der weiteren Umsetzung 24 Stunden bei 120-140° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

2,2'-Di-(methyl(-diphenyl-bis-(triphenylphosphoniumbromid)

Ansatz: 100 mMol 2,2'-Di-(bromomethyl)-diphenyl (34 g)  
250 mMol Triphenylphosphin in 125 ml frisch dest.<sup>54)</sup>  
Dimethylformamid. Ölbadtemp. 180°C  
Reaktionszeit 2 Stunden

Ausbeute: 85 g = 98 % der Theorie  
Fp. 305°  
Fp.Lit. 305 - 307° 148)

1,8-Di-(methyl)naphthalin-bis-triphenylphosphoniumbromid

Ansatz: 50 mMol 1,8-Di-(bromomethyl)-naphthalin (16 g) <sup>79)</sup>  
130 mMol Triphenylphosphin in 100 ml frisch dest.  
Dimethylformamid. Ölbadtemp. 150°  
Reaktionszeit 2 Stunden

Ausbeute: 38,5 g = 96 % der Theorie  
Fp. 310°C

### Darstellung von Bis-triphenylphosphin-alkylenen nach der Natriumamid-Methode.

Die Kondensierapparatur wird ein paarmal durch Evakuieren und Durchleiten von Stickstoff von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit. Dann kondensiert man Ammoniak aus einer Bombe in ein mit flüssiger Luft gekühltes Schlenkrohr. Nach dem Auftauen des  $\text{NH}_3$  gibt man die zur Umsetzung erforderliche Menge fein geschnittenen Natrium (10-20% Überschuß) und dann einige Körnchen Eisen (III) nitrat hinzu. Die dunkelblaue Lösung geht dabei in eine graue Suspension von Natriumamid über. Jetzt wird das sorgfältig getrocknete, fein pulverisierte Bis-Phosphoniumsalz hinzugefügt. Dabei wird magnetisch gerührt, um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erreichen. Dann läßt man das  $\text{NH}_3$  über eine Hg.-Ventil vollständig abdampfen. Der Rückstand wird mit 100-200ml eines absoluten Lösungsmittels durchgerührt und kurze Zeit erhitzt. Bei guter Löslichkeit des Ylids wird die Lösung unter Stickstoff durch eine G 3 Fritte abgesaugt. Schwerlösliche Ylide werden ohne Filtration in Suspension weiterverarbeitet.

### Darstellung von 7-Phenyl-7-Benzoyl-2,3,4,5 dibenzonorcaradien

13 g (15 mMol) 2,2'-Di-(methyl)-Diphenyl-bis-(triphenylphosphoniumbromid) werden nach der Natriumamidmethode (0,9 g) Natrium in 200 ml flüssigem Ammoniak) in das Bisylid übergeführt. Dann wird mit 300 ml absolutem Benzol aufgenommen und wegen der Schwerlöslichkeit des Phosphinalkylens ohne zu filtrieren gleich weitergearbeitet. Eine Lösung von 4 g Benzil in 30 ml Benzol läßt man rasch zur siedenden Ylidsuspension zutropfen und weitere 6 Stunden unter Rückfluß kochen, wobei die rote Farbe des Ylids langsam in braun umschlägt. Am Ende der Reaktion filtriert man heiß die anorganischen Bestandteile ab. Anschließend wird, um das gebildete Triphenylphosphin abzutrennen, ein Überschuß an Methyljodid zugegeben, erneut 1 Stunde gekocht und das abgeschiedene Triphenylmethylphos-

phoniumjodid (4,0 g = 66,5 %) abgesaugt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand mit wenig Äther auf, wobei ein Teil des Triphenylphosphinoxyds (4 g) anfällt. (Fp. 156° nach Umkristallisieren aus Cyclohexan und Mischschmelzpunkt). Nachdem man abfiltriert und den Äther entfernt hat, nimmt man den Rückstand mit Athanol auf. Beim Abkühlen kristallisiert 7-Phenyl-7-Benzoyl-2,3,4,5-dibenzo norcardien vom Smp. 157-158° aus.

Ausbeute 3,4 g (= 61 % d.Th)

Analyse:  $C_{28}H_{20}O$  (372)

Ber.: C = 90,33 %; H = 5,38 %

Gef.: C = 90,68 %; H = 5,52 %

UV-Spektrum (in Äthanol):  $\lambda_{\max} = 217 \text{ m}\mu (\epsilon = 80650)$

237 (Schulter) ( $\epsilon = 53950$ ), 245 (Schulter) ( $\epsilon = 46300$ ), 270 ( $\epsilon = 46250$ ),  
301 ( $\epsilon = 18750$ ), 313  $\text{m}\mu (\epsilon = 16750)$ ,

IR-Spektrum (KBr): C=O Valenzschwingung bei  $1631 \text{ cm}^{-1}$

NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): Singulett bei 6,08  $\tau$  (Dreiring-protonen);  
Multipletts bei 3,34  $\tau$ ; 2,71  $\tau$  und 2,39  $\tau$   
(aromatische Protonen)

MG (kryoskopisch in  $\text{CHCl}_3$ ): 364,3; Ber.: 372

Massenspektrum:  $[M]^+$  bei  $\frac{m}{e} = 372$

---

147) H.J. Bestmann, H. Schulz, Angew. Chemie 73, 27 (1961)

148) H.J. Bestmann, H. Häberlein, H. Wagner und O. Kratzer,  
Chem.Ber. 99, 2848 (1966)

Optimale Reaktionsbedingungen für das Entstehen des norcaradienderivates (bei einem Überschuß von 25 - 30 % Benzil)

| angew.Base              | Lösungs-<br>mittel    | Ausbeute des<br>Norcaradienderi-<br>vates in % | Reaktions-<br>zeit |
|-------------------------|-----------------------|------------------------------------------------|--------------------|
| Natriummethylat         | Methanol              | -                                              | 24 Std.            |
| Dimethylsulf-<br>oxylat | Dimethylsulf-<br>oxyd | -                                              | 72 Std.            |
| Lithiumphenyl           | Dioxan                | 25 %                                           | 1 Std.             |
| Natriumamid             | Toluol                | 35 %                                           | 24 Std.            |
| "                       | Dioxan                | 22 %                                           | 15 Std.            |
| "                       | Benzol                | 30 %                                           | 12 Std.            |
| "                       | Dioxan                | 25 %                                           | 4 Std.             |
| "                       | Benzol                | 61 %                                           | 6 Std.             |

7-Methyl-7-Acetyl 2,3,4,5 dibenzo-norcaradien

13 g (15 mmol) 2,2'-Di-(methyl)-diphenyl-bis-(triphenylphosphoniumbromid) werden mit 0,9 g Natrium in 200 ml flüssigem Ammoniak nach der Natriumamidmethode in das Bisylid übergeführt, das Phosphinalkylen in 300 ml abs. Benzol suspendiert (der Ansatz wird wegen der Schwerlöslichkeit des Bisylides nicht filtriert) und eine Lösung von 1,5 g Diacetyl, das 1 1/2 Stunden über  $P_2O_5$  gerückflußt und dann destilliert wurde, in 30 ml absolutem Benzol rasch zur erhitzten Ylid-suspension zugetropft. Anschließend erhitzt man 18 Stunden unter Rückfluß, wobei die rote Farbe des Ylids langsam in braun umschlägt.

Nach Beendigung der Reaktion wird vom angefallenen anorganischen Salz heiß filtriert, das Benzol am Rotationsverdampfer abgezogen und das resultierende rötlich braune Öl mit Äther behandelt. Dabei fällt die Hauptmenge des Triphenylphosphinoxyds aus (4,9 g) (Fp. nach Umkristallisieren aus Cyclohexan  $156^{\circ}$ ). Hierauf entfernt man den Äther. Der ölige Rückstand wird mit wenig Benzol aufgenommen und an einer 60 cm langen Aluminiumoxydsäule (innerer Durchmesser der Säule 19 mm) der Aktivitätsstufe II mit Cyclohexan chromatographiert.

Als erste Fraktion fällt das Triphenylphosphin an (570 mg) (15 % d.Th.) vom Fp.  $77-78^{\circ}$ . Dann wird mit einem Cyclohexan-Benzol-Gemisch (5:2) an der Säule weiterchromatographiert.

Als zweite Fraktion wird das 7-Methyl-7-Acetyl-2,3,4,5-dibenzo Norcaradien erhalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Cyclohexan resultierten 528 mg der Substanz vom Fp.  $128-129^{\circ}$ .

Ausbeute: 528 mg = 14 % der Theorie

Analyse:  $C_{18}H_{16}O$  (248)

Ber.: C = 87,09 %; H = 6,45 %

Gef.: C = 87,32 %; H = 6,61 %

UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 223 \text{ m}\mu, 241, 272, 280$  (Schulter),  $299, 312 \text{ m}\mu$

IR-Spektrum (KBr): C=O Valenzschwingung bei  $1670 \text{ cm}^{-1}$

NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ): Singulett bei 6,77  $\tau$  (Dreiringprotonen)

Singulett bei 9,32  $\tau$  und 7,72  $\tau$

(Methylgruppen)

Multipletts bei 2,72  $\tau$  und 2,09  $\tau$

(aromatische Protonen)

MG (kryoskopisch in  $CHCl_3$ ): 245,3; Ber.: 248.

Massenspektrum:  $[M]^+$  bei  $\frac{m}{e} = 248$

7,7'-Acenaphthenon-2,3,4,5 dibenzonorcaradien.

8,6 g 2,2'-Bis-(triphenylphosphoniomethyl)-diphenyldibromid werden nach der Natriumamidmethode in das Bisylid übergeführt. Dieses wird in 300 ml abs. Benzol suspendiert und 2 g Acenaphthenchinon in der Hitze zugegeben. Nach 18 Stunden Reaktionsdauer arbeitet man wie bei der Umsetzung mit Diacetyl durch Säulenchromatographie auf. Schmelzpunkt 256°.

Ausbeute: 288 mg (= 8-9 % d. Th.)

Analyse:  $C_{26}H_{16}O$  (344)

Ber.: C = 90,70 %; H = 4,65 %

Gef.: C = 90,79 %; H = 4,81 %

IR-Spektrum (KBr): 1700  $cm^{-1}$  (C=O-Valenz), 1040  $cm^{-1}$  (Cyclopropan) 3030  $cm^{-1}$  (CH am Dreiring)

NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ): zwischen 1,75 $\tau$  und 3,25 $\tau$  Multipletts für 13 Protonen

3,85 $\tau$  Dublett für 1 Proton

6,17 $\tau$  Singulett für 2 Cyclopropanprotonen

Massenspektrum:  $[M]^+$  bei  $\frac{m}{e} = 344$

7,7'-Campher-2,3,4,5 dibenzonorcaradien.

Das nach der Natriumamidmethode aus 13 g 2,2'-Bis-(triphenylphosphoniomethyl)-diphenyldibromid dargestellte Bisylid wird in benzolischer Lösung mit 2,6 g Campherchinon umgesetzt. Die Aufarbeitung nach 18 Stunden Reaktionsdauer in der Siedehitze geschah auf die gleiche Weise wie unter der Darstellung des 7-Methyl-7-Acetyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradiens.

Schmelzpunkt: (aus Petroläther umkristallisiert) 170°.

Ausbeute: 970 mg (=20 % d. Th.)

Analyse :  $C_{24}H_{24}O$  (328)

Ber.: C = 87,80 %; H = 7,32 %

Gef.: C = 87,73 %; H = 7,02 %

IR-Spektrum (KBr):  $1720\text{ cm}^{-1}$  (C = O-Valenz),  $1020\text{ cm}^{-1}$  (Cyclopropan)  $2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $2930\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2$ -gruppen)

UV-Spektrum (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$ : 220 ( $\epsilon = 29300$ ), 246 ( $\epsilon = 26700$ ),  
272 ( $\epsilon = 14500$ ), 299 ( $\epsilon = 4700$ ),  
311 m $\mu$  ( $\epsilon = 4200$ )

NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): bei 2,0 $\tau$  Multiplett für 2 aromatische Protonen,  
bei 2,7 $\tau$  Multiplett für 6 aromatische Protonen,  
zwischen 8,2 $\tau$  und 9,1 $\tau$  Multiplett für 5 Protonen,  
bei 6,9 $\tau$  Singulett für 2 Cyclopropanprotonen  
bei 9,5 $\tau$  Singulett für  $\text{CH}_3$ , bei 9,28 $\tau$  Singulett für  $\text{CH}_3$ ,  
bei 9,34 $\tau$  Singulett für  $\text{CH}_3$

Massenspektrum:  $[M]^+$  bei  $\frac{m}{e} = 328$

#### Umsetzung von 1,8-naphthyl-methylentriphenylphosphoran mit Acenaphthenchinon.

13 g 1,8-Di-(methyl) naphthalin-bis-triphenylphosphoniumbromid werden nach der Natriumamidmethode zum Bisylid umgesetzt. Hierauf nimmt man in 300 ml abs. Benzol auf, gibt bei Raumtemperatur 3,0 g Acenaphthenchinon in mehreren Portionen zu und läßt über Nacht rühren. Dann wird abfiltriert, das Benzol verdampft und mit Methanol versetzt. Die sich abscheidenden Kristalle lassen sich aus Essigester umkristallisieren und schmelzen bei  $215-217^\circ$ , wobei ab  $180^\circ$  zunehmende Zersetzung (Schwarzfärbung) eintritt. Aus der Mutterlauge kann mit Äthanol Triphenylphosphin in äquivalenter Menge ausgefällt werden, während Triphenylphosphinoxid in Lösung bleibt oder aus Cyclohexan auskristallisiert werden kann.

Ausbeute: 1,7 g (= 56 % d. Th.)

Analyse:  $C_{24}H_{14}O$  (318)

Ber.: C = 90,56 %; H = 4,40 %

Gef.: C = 90,24 %; H = 4,49 %

IR-Spektrum (KBr):  $1698\text{ cm}^{-1}$  (C=O-Valenz),  $1029\text{ cm}^{-1}$  (Cyclopropan),  $3045\text{ cm}^{-1}$  (CH-Valenz)

UV-Spektrum (n-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$ : 224 ( $\epsilon = 99050$ ), 260 ( $\epsilon = 13950$ ),  
283 (Sch) ( $\epsilon = 6030$ ), 314 m $\mu$   
( $\epsilon = 15060$ )

NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ): zwischen 2,0  $\tau$  und 2,8  $\tau$  Multiplett für 10 aromatische Protonen,  
bei 3,25  $\tau$  Quartett für 1 Proton  
bei 5,55  $\tau$  Dublett für 1 Proton  
bei 5,92  $\tau$  Singulett für 2 Cyclopropanprotonen

Massenspektrum:  $[M]^+$  bei  $\frac{m}{e} = 318$

#### Phenanthrobenzyl-phenylketon.

2 g 7-Phenyl-7-benzoyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradien wurde im Kugelrohr bei einem Wasserstrahlvakuum von 12 mm 2 Stunden auf eine Temperatur von  $260-300^\circ$  erhitzt. Dabei destillierte bei höherer Temperatur langsam eine schwach gelbe Substanz über, die aus Äthanol umkristallisiert werden konnte. Die resultierenden farblosen Kristalle schmelzen bei  $178-179^\circ$ .

Ausbeute: 1742 mg (= 88 % d. Th.)

Analyse :  $C_{28}H_{20}O$  (372)

Ber.: C = 90,53 %; H = 5,38 %

Gef.: C = 90,68 %; H = 5,52 %

IR-Spektrum (KBr): CO-Valenzschwingung  $1688\text{ cm}^{-1}$   
C=O-Valenzschwingung  $1600\text{ cm}^{-1}$

UV-Spektrum (Äthanol):  $\lambda_{\max}$ : 223 (Sch) ( $\epsilon = 22300$ ), 248 (Sch)  
( $\epsilon = 38100$ ), 254 ( $\epsilon = 41800$ ),  
277 ( $\epsilon = 9750$ ), 285 ( $\epsilon = 7570$ ),  
297 m $\mu$  ( $\epsilon = 7150$ )

NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): Multiplett bei 1,52  $\tau$  (2 Protonen)  
2,15  $\tau$  (3 Protonen)  
2,52  $\tau$ ; 2,82  $\tau$   
Singulett bei 3,27  $\tau$  (1 Proton)

Darstellung des  $\alpha$ -(9-Phenanthryl)-dibenzyls durch  
Clemmensen Reduktion.

605 mg Phenyl-phenanthrylbenzylketon werden mit 10 g amalgamiertem Zink in 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 50 ml konz.  $\text{HCl}$  zum Sieden erhitzt. Nach jeder Stunde werden weitere 15 ml konz.  $\text{HCl}$  zugesetzt bis sich nach 6 Stunden das Zink fast völlig gelöst hat. Man läßt abkühlen, extrahiert mehrere Male mit Äther, trennt von der saueren Lösung ab, und wäscht mit Hydrogencarbonat säurefrei. Dann trocknet man über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtriert und entfernt den Äther. Der Rückstand wird aus Cyclohexan umkristallisiert und schmilzt dann bei  $138^\circ$ .

Ausbeute: 435 mg (= 75 % d. Th.)

Analyse :  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}$  (358)

Ber.: C = 93,85 %    H = 6,15 %

Gef.: C = 93,53 %    H = 6,36 %

IR-Spektrum:  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingung bei  $2860 \text{ cm}^{-1}$  und  
(KBr)  $2930 \text{ cm}^{-1}$

$\text{CH}$ -Valenzschwingung bei  $3000 \text{ cm}^{-1}$

UV-Spektrum (Äthanol):  $\lambda_{\max}$ : 223 (Sch) ( $\epsilon = 32500$ ), 247 (Sch)  
( $\epsilon = 45700$ ), 254,5 ( $\epsilon = 55700$ ),  
271 (Sch) ( $\epsilon = 17800$ ),  
277 ( $\epsilon = 14300$ ), 285 ( $\epsilon = 10700$ ),  
297 m ( $\epsilon = 11450$ )

NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): Multipletts bei 1,42 $\tau$  , 1,92 $\tau$ ,  
2,17 $\tau$  , 2,55 $\tau$  bei 2,9 $\tau$  (Phenyl),  
Quartett bei 5,0 $\tau$  , Oktett bei 6,5 $\tau$

Massenspektrum:  $[M]^+$  bei  $\frac{m}{e} = 358$

Die nach F. Bergmann dargestellte Verbindung <sup>89)</sup> 90) war  
mit dem Clemmensen-Produkt (92) nicht identisch.

#### 1-Phenyl-2-Phenyl-2-Phenanthrylcarbinol.

Eine ätherische Lösung von 1,6 g Phenanthrobenzylphenylketon in 80 ml abs. Äther wird zu einer Suspension von 1 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml absolutem Äther zugetropft und 3 Stunden unter magnetischem Rühren zum Rückfluß erhitzt. Dann zersetzt man unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure, äthert mehrmals aus und trocknet die ätherischen Auszüge über Natriumsulfat. Der feste Rückstand nach Entfernen des Äthers läßt sich aus Cyclohexan umkristallisieren. Dabei schmelzen die anfallenden farblosen Kristalle bei 168-169°.

Ausbeute: 1150 mg (= 65 % d. Th.)

IR-Spektrum (Nujol): OH-Bande bei 3570  $\text{cm}^{-1}$

UV-Spektrum (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$ : 221 (Sch) ( $\epsilon = 36500$ ), 248  
(Sch) ( $\epsilon = 46900$ ), 254,5  
( $\epsilon = 56100$ ), 271 (Sch)  
( $\epsilon = 19050$ ), 278 ( $\epsilon = 14300$ ),  
287 ( $\epsilon = 11000$ ), 299  $\text{m}\mu$   
( $\epsilon = 12100$ )

NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): Multipletts bei 1,45 $\tau$  , 2,00 $\tau$  ,  
2,52 $\tau$  , Phenyl 2,88 $\tau$  (Singulett),  
Phenyl 3,06 $\tau$  (Singulett), 4,53 $\tau$   
(Dublett), 5,05 $\tau$  (Dublett), 7,38 $\tau$   
OH (Singulett)

Analyse:  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}$  (374) Ber.: C = 89,84 % H = 5,61 %  
Gef.: C = 89,57 % H = 5,95 %

Zersetzt man das Reaktionsgemisch mit Wasser und arbeitet dann alkalisch auf, so schmilzt das aus Cyclohexan umkristallisierte Carbinol bei  $152^{\circ}$ .

IR-Spektrum (Nujol): OH Bande:  $3320\text{ cm}^{-1}$

Analyse:  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}$  (374)

Ber.: C = 89,84 % H = 5,61 %

Gef.: C = 89,76 % H = 6,07 %

### Cis-9-Phenanthrylstilben.

Zur Dehydratisierung werden 1,3 g 1-Phenyl-2-Phenyl-2-Phenanthrylcarbinol (Schmp.  $152^{\circ}$ ) mit 2,6 g  $\text{KHSO}_4$  zusammenschmolzen und  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf einer Temperatur von  $190\text{--}200^{\circ}$  gehalten. Dann extrahiert man nach dem Abkühlen mehrfach mit Chloroform. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb ein gelbes Öl, das erst nach 2 Tagen mit Eisessig/Aceton zur Kristallisation gebracht werden konnte. Aus Ligroin umkristallisiert, resultierten farblose Kristalle des cis-9-Phenanthrylstilbens vom Schmelzpunkt  $165^{\circ}$ .

Fp. Lit. <sup>92)</sup>  $167^{\circ}$

Ausbeute: 488 mg (= 40 % d. Th.)

Ein Mischschmelzpunkt mit dem aus 9-Phenanthrylphenylbenzylcarbinol dehydratisierten 9-Phenanthrylstilben <sup>(89)</sup> brachte keine Depression.

UV-Spektrum (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$ : 226 ( $\epsilon = 39800$ ), 247 (Sch)  
( $\epsilon = 50000$ ), 254 ( $\epsilon = 56800$ ),  
290 (Sch)  $m\mu$  ( $\epsilon = 32650$ )

1,2-Diphenyl-2 (9-Phenanthryl) äthan.

Wenn 2,4 g cis-9-Phenanthrylstilben in ätherischer Lösung mit fein zerteilten Lithiumstücken eine halbe Stunde kräftig geschüttelt wird, erhält man eine rotviolette Lösung der Additionsverbindung. Diese Lösung wird noch unter Stickstoffatmosphäre 2 Stunden magnetisch gerührt und dann durch Zutropfen von Äthanol zersetzt. Die aufgehellte Lösung wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert.

Schmelzpunkt:  $138^{\circ}$ .

Ausbeute: 1,1 g ( = 46 % d. Th.)

Ein Mischschmelzpunkt mit dem nach Clemmensen reduzierten 1-Phenyl-2-phenanthrylbenzylketon vom Schmelzpunkt  $138^{\circ}$  brachte keine Depression.

Ebenfalls stimmten die Spektren dieser beiden Substanzen völlig überein.

Cis-4,5-Diphenylacephenanthren.

Rührt man dagegen die rotviolette Lösung, die durch Umsetzung von 2 g 9-Phenanthrylstilben mit 1 g Lithium erhalten wird, 3 Tage unter Stickstoffschutz und zersetzt dann mit Äthanol, so lassen sich aus Butylacetat farblose Kristalle isolieren, die bei  $197-198^{\circ}$  schmelzen.

Ausbeute: 1,4 g ( = 70 % d. TH.)

Analyse :  $C_{28}H_{20}$  (356)

Ber.: C = 94,38 %    H = 5,62 %

Gef.: C = 94,40 %    H = 5,47 %

IR-Spektrum (KBr):  $1602\text{ cm}^{-1}$  (C = C-Valenz)

$1384\text{ cm}^{-1}$  (H - C = C < )

$2890$  und  $3020\text{ cm}^{-1}$  (CH - Valenz)

UV-Spektrum (n-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$ : 253 (Sch) ( $\epsilon = 63300$ ),

260 ( $\epsilon = 76650$ ), 270,5 (Sch) ( $\epsilon = 34200$ ),

281 ( $\epsilon = 15000$ ), 293 ( $\epsilon = 15850$ ),

$305,5\text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 20000$ )

NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): bei 1,4 $\tau$  Multiplett (2 arom. Protonen)  
2,4 $\tau$  Multiplett (6 arom. Protonen)  
3,03 $\tau$  Multiplett (10 phenylische)  
4,66 $\tau$  Singulett (2 Protonen am  
Fünfring)

Massenspektrum:  $[M]^+$  bei  $\frac{m}{e} = 356$

### 1,10-Dibenzoylphenanthren.

1 g cis-4,5 Diphenylacephenanthren in 20 ml Eisessig wird mit einer Lösung von 3 g Chromsäure in wenig Wasser versetzt. Die Mischung erhitzt man 5 Stunden unter Rückfluß. Dann läßt man abkühlen, gießt in Wasser und äthert aus. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein gelbes Substanzgemisch, das durch Säulenchromatographie gereinigt werden konnte. Als Füllmaterial verwendet man neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mit Benzol als Elutionsmittel konnte als durchlaufende Fraktion ein Substanzgemisch, das mit Ausgangsmaterial verunreinigt war, isoliert werden. Weiterhin wurden aus der Säule die zwei im oberen Viertel hängenden gelben Zonen herausgekratzt. Den Rest des festen Säulenrückstandes, der das gesuchte 1,10-Dibenzoylphenanthren enthielt, extrahiert man mehrmals mit Chloroform und kristallisiert aus Aceton um. Farblose Kristalle vom Schmelzpunkt: 243-244°

Ausbeute: 172 mg (= 16 % d. Th.)

Analyse :  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (386)

Ber.: C = 87,05 %    H = 4,66 %

Gef.: C = 87,29 %    H = 4,66 %

IR-Spektrum (KBr): 1650-1660  $\text{cm}^{-1}$  (breite C = O-Valenzschwingung)

1600  $\text{cm}^{-1}$  (C = C-Valenz)

UV-Spektrum (Äthanol)  $\lambda_{\max}$ : 253 (Sch), 260, 300, 336, 355 m $\mu$   
( $\epsilon$ -Werte konnten wegen der Schwerlöslichkeit nicht bestimmt werden.)

Massenspektrum:  $[M]^+$  bei m/e = 386

MG (kryoskopisch in CHCl<sub>3</sub>): 382,1, Ber.: 386

#### 1,2,3,7,8,9,10-Oktahydro-4,5-Diphenyl-Acephenanthren.

1 g cis-4,5-Diphenylacephenanthren löst man in 200 ml wasserfreiem Amylalkohol und erhitzt zum Sieden. Im Verlaufe von 3 Stunden werden 8 g Natrium in die heiße Lösung eingetragen. Dann wird unter Umrühren auf 1 l Wasser gegossen, wobei das Natriumamat zersetzt wird. Nach Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols versetzt man den Rückstand mit Äther, schüttelt zuerst mit verd. Schwefelsäure, dann mit Soda durch und trocknet die ätherische Lösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Es läßt sich ein gelbes Öl isolieren, das mit Äthanol zur Kristallisation gebracht werden konnte. Aus Petroläther umkristallisiert resultiert eine kleine Menge farbloser Kristalle, die bei 170-172° schmelzen.

Ausbeute: 78 mg (= 8 % d. Th.)

Analyse : C<sub>28</sub>H<sub>28</sub> (364)

Ber.: C = 92,31 %    H = 7,69 %

Gef.: C = 92,29 %    H = 7,58 %

IR-Spektrum (KBr): 2880 cm<sup>-1</sup> und 2910 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>-Valenz)

Massenspektrum:  $[M]^+$  bei m/e = 364

#### 4,5-Diphenyl-Acephenanthrylen.

300 mg des cis-4,5-Diphenyl-Acephenanthrens löst man in 40 ml über Phosphorpentoxyd getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff und versetzt mit 150 mg N-Bromsuccinimid. Nach Zugabe einiger Kristalle Benzoylperoxyd wird 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das Ende der Umsetzung ist daran zu erkennen, daß sich das spezifisch schwere N-Bromsuccinimid

aufgelöst hat und in Succinimid übergegangen ist, das auf der Oberfläche schwimmt. Nach dem Abkühlen wird vom Succinimid abgesaugt, mit etwas Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Den Rückstand kristallisiert man aus Cyclohexan um. Dabei resultieren gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt  $191^{\circ}$ .

Ausbeute: 215 mg (= 73 % d.Th.)

Analyse :  $C_{28}H_{18}$  (354)

Ber.: C = 94,92 %    H = 5,08 %

Gef.: C = 94,66 %    H = 5,19 %

IR-Spektrum (KBr):  $1602\text{ cm}^{-1}$  (C = C-Valenz)

UV-Spektrum (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$ : 233 ( $\epsilon = 21750$ ); 251 ( $\epsilon = 26000$ ),  
267 (Sch) ( $\epsilon = 22750$ ), 277 (Sch)  
304 (Sch) ( $\epsilon = 8100$ ), 315 ( $\epsilon = 10570$ ),  
340 ( $\epsilon = 5900$ ), 356 ( $\epsilon = 7300$ ),  
375 m $\mu$  ( $\epsilon = 7500$ )

NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ): 1,7  $\tau$  Multiplett (2 arom. Protonen)  
zwischen 2,1  $\tau$  und 3,0  $\tau$  Multiplett  
(16 arom. Protonen)

Massenspektrum:  $[M]^+$  bei  $m/e = 354$

#### 4,5-Diphenyl-6-Brom-Acephenantrylen.

520 mg 4,5 Dihydro 4,5 diphenyl-Acephenanthren werden in 50 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Nach Zugabe von 550 mg N-Bromsuccinimid (Molverhältnis 1:2) und einigen Körnchen Benzoylperoxyd erhitzt man 1 Stunde zum Rückfluß. Dann läßt man abkühlen, saugt vom ausgefallenen Succinimid ab und wäscht mit wenig Tetrachlorkohlenstoff nach. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelber Rückstand, der aus Cyclohexan umkristallisiert wird.

Die sich abscheidenden orange farbenen Kristalle schmelzen bei 228-229°.

Ausbeute: 472 mg (= 75 % d. Th.)

Analyse :  $C_{28}H_{17}Br$  (433)

Ber.: C = 77,60 %      H = 3,93 %

Gef.: C = 77,36 %      H = 3,74 %

IR-Spektrum (KBr):  $1602\text{ cm}^{-1}$  (C = C-Valenz)  
 $640\text{ cm}^{-1}$  (C-Br)

UV-Spektrum (n-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$ : 225 (Sch) ( $\epsilon = 26300$ ), 235 (Sch) ( $\epsilon = 24600$ ), 253 ( $\epsilon = 38600$ ), 262 ( $\epsilon = 38400$ ), 269 ( $\epsilon = 36700$ ), 279 (Sch) ( $\epsilon = 20200$ ), 309 (Sch) ( $\epsilon = 10600$ ), 321 ( $\epsilon = 13850$ ), 342 ( $\epsilon = 8200$ ), 359 ( $\epsilon = 10400$ ), 377 m $\mu$  ( $\epsilon = 10600$ )

Massenspektrum:  $[M]^+$  bei m/e = 432, 434.

#### Trans-4,5-Diphenylacephenanthren.

1,5 g 1-Phenyl-2-Phenyl-2-Phenanthrylcarbinol (Fp. 152°) werden mit 30-40 ml Trifluoressigsäure eine halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt. Darauf läßt man abkühlen, verdünnt mit dem 2-3 fachen volumen Wasser, extrahiert mit Äther und trocknet über  $Na_2SO_4$ . Nach Entfernen des Äthers resultiert ein öliger Rückstand, der an einer Aluminiumoxydsäule der Aktivität I mit Benzol als Laufmittel gereinigt wird. Die im UV-Licht an der Säule stark fluoreszierende erste Fraktion bringt farblose Kristalle des trans-4,5-Diphenylacephenanthrens, die aus Petroläther umkristallisiert werden können.

Schmelzpunkt 165°.

Ausbeute: 425 mg (= 35 % d. Th.)

Analyse :  $C_{28}H_{20}$  (356)

Ber.: C = 94,58 %      H = 5,62 %

Gef.: C = 94,10 %      H = 5,48 %

IR-Spektrum (KBr):  $1606\text{ cm}^{-1}$  (C = C-Valenz)

$1384\text{ cm}^{-1}$  (HC = C)

$3030\text{ cm}^{-1}$  (CH-Valenz)

UV-Spektrum (Äthanol)  $\lambda_{\text{max}}$ : 250 (Sch) ( $\epsilon$  = 41600), 259

( $\epsilon$  = 50400), 270 (Sch) ( $\epsilon$  = 19900),

281 ( $\epsilon$  = 9900), 292,5 ( $\epsilon$  = 10500),

305 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 13100)

NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ): bei 1,5  $\tau$  Multiplett (2 arom.)

2,35  $\tau$  Multiplett (4 arom.)

2,78  $\tau$  Multiplett (12 arom.

Protonen)

5,25  $\tau$  Quartett (2 Protonen am

Fünfring, AB-System)

$J_{AB}$  = 5-6 Herz

Massenspektrum:  $[M]^+$  bei  $m/e$  = 356

#### 4,5-Diphenylacephenanthrylen.

240 mg trans 4,5-Diphenylacephenanthren und 120 mg N-Bromsuccinimid werden in 50 ml abs.  $CCl_4$  gelöst und nach Zugabe einer Spatelspitze Benzoylperoxyd 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Dann saugt man vom an der Oberfläche schwimmenden Succinimid ab, verdampft das Lösungsmittel und kristallisiert aus Cyclohexan um. Die gelben Kristalle von 4,5-Diphenylacephenanthrylen schmelzen bei 190-191°.

Ausbeute: 205 mg (= 86 % d.Th.)

Analyse:  $C_{28}H_{18}$  (354)

Ber.: C = 94,92 %      H = 5,08 %

Gef.: C = 94,80 %      H = 5,31 %

Ein Mischschmelzpunkt mit dem aus der entsprechenden cis-Verbindung dehydrierten Produkt brachte keine Depression. Die Spektren stimmten miteinander völlig überein.

Reduktion des 7-Phenyl-7-Benzoyl-2,3,4,5-dibenzonorcaradien zum Carbinol (7-Phenyl-7-Hydroxybenzyl-2,3,4,5-dibenzonorcaradien).

800 mg 7-Phenyl-7-Benzoyl-2,3,4,5-dibenzonorcaradien werden in 50 ml abs. Äther gelöst und zu einer Suspension von Lithiumalanat in 100 ml abs. Äther gegeben. Dann wird 2 Stunden gerückflußt. Nach dem Abkühlen zersetzt man mit Wasser und arbeitet alkalisch auf. Die Ätherextrakte werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und abfiltriert. Es zeigt sich nach dem Entfernen des Lösungsmittels, daß das aus Cyclohexan umkristallisierte 7-Phenyl-7-Hydroxybenzyl 2,3,4,5-dibenzonorcaradien bei  $162-163^\circ$  schmilzt.

Ausbeute: 650 mg (= 82 % d. Th.)

Analyse :  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}$  (374)

Ber.: C = 89,84 %      H = 5,61 %

Gef.: C = 89,76 %      H = 5,71 %

IR-Spektrum (Nujol): starke OH-Bande bei  $3538\text{ cm}^{-1}$ ,  
schwache OH-Bande bei  $3562\text{ cm}^{-1}$ ,  
Dreiring:  $1028\text{ cm}^{-1}$ , CH-Valenz-  
schwingungen bei  $3034\text{ cm}^{-1}$  und  $3064\text{ cm}^{-1}$

NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): Multipletts bei 2,55 $\tau$ , 2,85 $\tau$ , 3,4 $\tau$ ,  
3,8 $\tau$   
Singulett bei 5,35 $\tau$ , Singulett  
bei 6,82 $\tau$ , Singulett (OH) bei 7,72 $\tau$

Massenspektrum:  $[M]^+$  bei  $m/e = 374$

### Trans-9-Phenanthrylstilben.

650 mg 7-Phenyl-7-Hydroxybenzyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradien werden 2 1/2 Stunden mit 100 ml 48 %iger HBr auf 120° erhitzt. Dann wird abgesaugt, mit Wasser mehrmals nachgewaschen und aus Petroläther umkristallisiert.

Smp. 140°.

Ausbeute: 495 mg (= 81 % d.Th.)

Analyse : C<sub>28</sub>H<sub>20</sub> (356)

Ber.: C = 94,38 %      H = 5,62 %

Gef.: C = 94,44 %      H = 5,80 %

IR-Spektrum (KBr): CH-Valenzschwingung bei 3020 cm<sup>-1</sup>

NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): Singulett bei 3,15τ (olef. Proton)

Multiplett bei 1,43τ ,

Multiplett zwischen 1,9τ und 3,0τ

Massenspektrum: [M]<sup>+</sup> bei m/e = 356.

UV-Spektrum (Äthanol): λ<sub>max</sub>: 225 (ε = 42550), 247 (Sch)  
(ε = 52950), 254 (ε = 56400),  
274 (Sch) (ε = 27800),  
299 mμ (ε = 22150)

### 9-Benzylphenanthren.

1 g 7-Phenyl-7-Benzoyl-2,3,4,5-dibenzonorcaradien werden mit 400 mg Hydrazinhydratlösung 600 mg KOH und 50 ml Triglycol 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach destilliert man ein Gemisch von Hydrazin und Wasser ab, bis die Temperatur im Reaktionsgemisch 195-200° beträgt und hält bei dieser Temperatur 4 Stunden, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Nach dem Abkühlen wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mehrfach ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Lösungen wäscht man mit verdünnter HCl und Wasser nach und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Anschließend destilliert man den Äther ab und

kristallisiert aus Cyclohexan um. In erster Fraktion fallen 240 mg 9-Benzylphenanthren vom Schmelzpunkt  $154^{\circ}$  an. Fp. Lit.  $154^{\circ}$  149)

Ausbeute: 240 mg ( = 35 % d. Th.)

Analyse :  $C_{21}H_{16}$  (268)

Ber.: C=94,03 %      H = 5,97 %

Gef.: C=93,70 %      H = 5,89 %

UV-Spektrum:(Ätanol) $\lambda_{\max}$ : 222 m $\mu$ (Sch) ( $\epsilon$  = 23900),  
247 m $\mu$ (Sch) ( $\epsilon$  = 41300),  
254 ( $\epsilon$  = 50300), 270 (Sch)  
( $\epsilon$  = 13900), 277 ( $\epsilon$  = 11600),  
285 ( $\epsilon$  = 9050), 297m $\mu$ ( $\epsilon$ =10300)

IR-Spektrum(KBr): C=C-Valenzschwingung bei  $1608^{-1}$ ,  
 $CH_2$  bei  $2930\text{ cm}^{-1}$

NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ): bei 5,58  $\tau$  Singulett für  $CH_2$   
bei 1,4  $\tau$  und 2,3  $\tau$  Multipletts für  
die Phenanthrenprotonen  
bei 2,81  $\tau$  Phenylgruppe

Massenspektrum:  $[M]^+$  bei  $m/e$  = 268

---

149) W. E. Bachmann, J. Amer. chem. Soc. 56, 1363 (1934)

7-Phenyl-7-Benzyl-2,3,4,5-dibenzonorcaradien.

Nach Abtrennung des bei der Wolff-Kishner-Reduktion angefallenen 9-Benzylphenanthrens und der kleinen Menge einer stickstoffhaltigen Substanz aus Cyclohexan resultieren nach Entfernung des Lösungsmittels aus Äthanol farblose Kristalle des 7-Phenyl-7-Benzyl-2,3,4,5 dibenzonorcaradiens.

Schmelzpunkt: 153-154°.

Ausbeute: 438 mg (= 45 % d. Th.)

Analyse : C<sub>28</sub>H<sub>22</sub> (358)

Ber.: C=93,85 % H=6,15 %

Gef.: C=93,45 % H=6,25 %

IR-Spektrum (KBr): CH<sub>2</sub> bei 2850 cm<sup>-1</sup> und 2918 cm<sup>-1</sup>

CH (am Dreiring) 3030 und 3062 cm<sup>-1</sup>

Cyclopropan bei 1030 cm<sup>-1</sup>

UV-Spektrum (Äthanol): λ<sub>max</sub>: 222 (Sch) (ε = 42250), 240 (Sch)

(ε=24100), 248 (ε = 13900),

276 (ε = 9300), 288 (ε = 7600)

307 (ε = 4300) 318 mμ (ε = 4400)

NMR-Spektrum( CDCl<sub>3</sub>): 4 Multipletts im Bereich von 2,3τ bis 3,8τ (phenylische Protonen)

Singulett bei 6,96τ(2 Protonen)

Singulett bei 7,02τ(2 Protonen)

Massenspektrum: [M]<sup>+</sup> bei  $\frac{m}{e}$  = 358

Der alkalische Auszug der Wolff-Kishner-Reduktion wird mit Salzsäure angesäuert, mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und die ätherischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet.

Die nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibenden farblosen Kristalle von Benzoesäure schmelzen bei 118-120°.

Fp. Lit. 122°.

Ausbeute: 128 mg (= 39 % d. Th.)

Tosylhydrazon des 7-Phenyl-7-Benzoyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradiens.

2 g 7-Phenyl-7-Benzoyl 2,3,4,5 dibenzo [4,1,0] Bicycloheptadien und 2 g Tosylhydrazin (Überschuß) werden unter Erwärmen auf 50° in 40 ml absolutem und aldehydfreiem Dioxan (über  $\text{LiAlH}_4$  gerückflußt) gelöst, 1 Tropfen konz. Salzsäure zugegeben und eine Woche stehengelassen.

Die abgeschiedenen farblosen Kristalle wurden aus Äthanol umkristallisiert und zeigten einen Schmelzpunkt von 165°. Hier trat Zersetzung ein, wobei sich die Substanz nach schwarz verfärbte.

Ausbeute: 1,7 g (60 % d. Th.)

Analyse :  $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (540)

Ber.: C=77,78 % H=5,18 % N=5,18 %

Gef.: C=77,76 % H=5,15 % N=5,11 %

IR-Spektrum (KBr):  $\text{SO}_2$ -Schwingungen bei 1170  $\text{cm}^{-1}$  und 1330  $\text{cm}^{-1}$

NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): Multipletts zwischen 2,4 $\tau$  und 3,0 $\tau$ , zwischen 3 und 4 $\tau$  (aromatische Protonen) 2,15 und 2,25 $\tau$  ( $\text{A}_2$ -Teil eines  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Spektrums)

Singulett bei 6,48 $\tau$  (Dreiringprotonen)

Singulett bei 7,55 $\tau$  (Methylgruppe)

MG (kryoskopisch in  $\text{CHCl}_3$ ): 525

Massenspektrum: ME: 540, 384, 369, 352, 307, 280, 267, 265, 207

1,2-Diphenyl 3,4-dihydrophenanthrocylobuten.

In einem mit Tropftrichter, Stickstoffaufsatz und einer Destillationsbrücke versehenen Dreihalskolben werden 800 mg Natriummethylat in 100 ml absolutem Diaethylenglycoldimethyläther (oder Diaethylenglycoldiaethyläther) suspendiert.

Die Mischung wird unter magnetischem Rühren und Stickstoffschutz zum Sieden erhitzt und eine Suspension von 2,0 g 7-Phenyl-7-Benzoyl 2,3,4,5 dibenzonorcaradien-Tosylhydrazon

in 100 ml Diglym tropfenweise hinzugefügt. Das entstehende Methanol wird in einem Stickstoffstrom aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Dann läßt man noch 20 Minuten in der Hitze rühren, gießt den Rückstand nach dem Abkühlen in 700 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit Pentan. Nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Entfernen des Petans wird das noch anwesende Diglym durch Destillation entfernt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Es resultieren farblose Nadeln vom Smp.  $180^\circ$ .

Den wässerigen Auszug extrahiert man noch zur vollständigen Entfernung des 1,2-Diphenyl 3,4-dihydrophenanthrocylobutens 24 Stunden im Kutscher-Steedel mit Petroläther und arbeitet dann wie oben auf.

Ausbeute: 194 mg (= 15 % d. Th.)

Analyse :  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}$  (356)

Ber.: C=94,38 % H=5,62 %

Gef.: C=94,00 % H=5,81 %

UV-Spektrum (n-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$ : 213, 232,5 (Sch), 263, 297 (Sch)  
310 m $\mu$

IR-Spektrum (KBr): C = C-Valenzschwingungen bei  $1577 \text{ cm}^{-1}$ , bei  $1602 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1635 \text{ cm}^{-1}$   
CH - Valenzschwingung  $2900 \text{ cm}^{-1}$

NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): Multipletts bei 2,15  $\tau$ ,  
bei 2,4-3,0  $\tau$  (aromatische Protonen)  
Singulett bei 5,4  $\tau$  (Vierringprotonen)

Massenspektrum: ME: 356, 279, 178, 177, 176

#### 7-Phenyl-2,3,4,5 dibenzonorcaradien.

Nach Abtrennung des 1,2-Diphenyl 3,4-dihydrophenanthrocylobuten konnten aus dem Lösungsrückstand der Bamford Stevens Reaktion mit Äthanol 345 mg Phenanthren (= 52,5 % d. Th.) ausgefällt werden.

Nachdem das Phenanthren entfernt worden war, kristallisierte eine kleine Menge Tolan vom Schmelzpunkt  $60^{\circ}$  aus. (Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.)

Hierauf trägt man den öligen Rückstand auf Kieselgel-G-Dünnschichtplatten auf und verwendet für die Wanderung der Substanzen Cyclohexan als Laufmittel. Zum Vergleich wurden Phenanthren und Tolan mitlaufen lassen. Wenn als Laufstrecke etwa 12 cm zurückgelegt sind, wird das untere Drittel über der Startzone, das den Kohlenwasserstoff des 7-Phenyl-2,3,4,5-dibenzonorcaradiens enthält, quantitativ herausgekratzt und mit Chloroform extrahiert. Nachdem das Lösungsmittel entfernt ist, kristallisiert man aus Äthanol um.  
Schmelzpunkt  $126^{\circ}$ , Fp. Lit.  $125-126^{\circ}$  60)

Ausbeute: 63 mg (= 6-7 % d. Th.)

Analyse :  $C_{21}H_{16}$  (268)

Ber.: C=94,03 % H=5,97 %

Gef.: C=94,31 % H=6,29 %

IR-Spektrum (KBr): Cyclopropan bei  $1030\text{ cm}^{-1}$

UV-Spektrum (n-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$ : 215, 231 (Sch), 237 (Sch),  
245, 274, 285, 303, 315 m $\mu$

NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ):  $A_2B$  System zwischen 6,8 und 7,6  $\tau$  ;  
 $J_{AB}$  = 8 Herz (3 Protonen am Cyclopropan)

3 Multipletts zwischen 2,3 und 3,6  $\tau$   
(Phenylprotonen)

Massenspektrum:  $[M]^+$  bei  $\frac{m}{e}$  = 268

### Phenyldiazomethan.

Zu 13 g Benzaldehydtosylhydrazon fügt man 3,5 g Natrium-methylat und 70 ml Triäthylenglycol. Nach dem Abziehen des entstandenen Methanols wird das viskose Gemisch mit einem Magnetrührer in Bewegung gehalten und 1 Stunde auf  $60^{\circ}$  erwärmt. Die erhaltene rote Lösung gießt man in 200 g Eiswasser und extrahiert solange mit kleinen Portionen

n-Pentan, bis die rote Farbe verschwunden ist. Die Abtrennung der Wasserreste erfolgt durch Ausfrieren in einem Aceton-Trockeneis-Gemisch. Nach dem schnellen Absaugen kann das n-Pentan am Rotationsverdampfer entfernt werden, doch darf dabei die Temperatur nicht zu hoch steigen, da sonst explosionsartige Zersetzung des Phenyl Diazomethans eintreten kann.

Ausbeute: 2 g (= 67 % d. Th.)

### Dibenzylidenhydrazin.

2 g Phenyl Diazomethan und 3,5 g Phenanthren werden in 150 ml n-Pentan gelöst und unter magnetischem Rühren und Stickstoffschutz mit einer Hereus-Hochdruck-Quarzlampe bestrahlt. Nach 12 stündiger Belichtung unter Eiskühlung war die rote Farbe der Reaktionslösung nach gelb umgeschlagen. Das Pentan wurde verdampft und der Rückstand an einer Aluminiumoxydsäule (Akt. II neutral) mit einem Gemisch von Benzol:Cyclohexan 1 : 1 chromatographiert.

In erster Fraktion (mit UV-Licht blau fluoreszierend) konnte das Phenanthren erhalten werden, dann als zweite Fraktion eine gelbe Substanz folgte, die aus Äthanol umkristallisiert bei 93° schmolz.

Fp. Lit. 93-94°.

Ausbeute: 487 mg (= 56 % d. Th.)

Analyse :  $C_{14}H_{12}N_2$  (208)

Ber.: C=80,77 % H=5,77 %

N=13,46 %

Gef.: C=80,61 % H=5,93 %

N=13,42 %

IR-Spektrum (KBr):  $1612\text{ cm}^{-1}$  (C = N)

$690$  und  $750\text{ cm}^{-1}$  (Monosubstitution)

UV-Spektrum (n-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$ : 215 (Sch), 235 (Sch), 285 (Sch),  
297, 309, 323

NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ): Singulett bei  $1,44\tau$  (2 Protonen)

NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): Multiplett zwischen 2,0 und 2,8  $\tau$   
(10 Protonen)

Massenspektrum:  $[M]^+$  bei  $\frac{m}{e} = 208$

Umsetzung von Phenanthren mit Phenylldiazomethan zum 7-  
Phenyl-2,3,4,5 dibenzonorcaradien.

2,5 g Phenanthren werden in ca. 100 ml Methylenchlorid gelöst und eine Spatelspitze Kupferbromid zugesetzt. Unter kräftigem Rühren wird 1 g Phenylldiazomethan unter Stickstoffatmosphäre zugegeben und bei Zimmertemperatur 18 Stunden gerührt. Nach beendeter Umsetzung filtriert man vom Katalysator ab und verdampft das Lösungsmittel. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert, wobei das Phenanthren in 7 Fraktionen ausfällt. Den hierauf resultierenden öligen Rückstand unterzieht man der Dünnschichtchromatographie, indem man die Platten mit Kieselgel G beschichtet und mit Cyclohexan laufen läßt. Das untere Drittel über der Startzone wird herausgekratzt und mit Chloroform extrahiert. Aus Äthanol umkristallisiert zeigte die Substanz einen Schmelzpunkt von 124-125°.

Ausbeute: aus 14 Platten 28 mg  
(= 1-2 % d. Th.)

Analyse :  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$  (268)

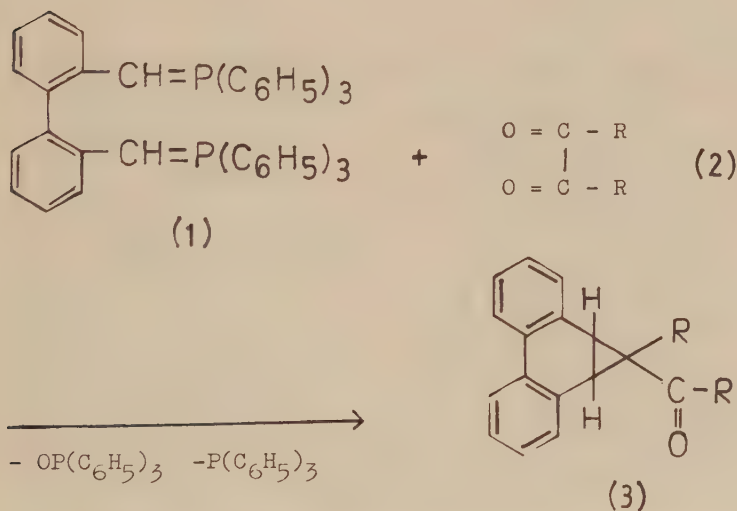
Ber.: C=94,03 % H=5,97 %

Gef.: C=93,64 % H=6,10 %

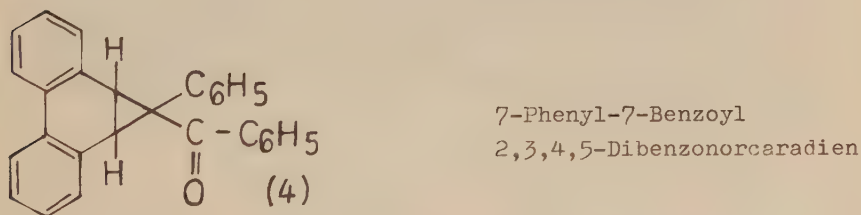
Der Mischschmelzpunkt mit dem bei der Bamford-Stevens-Reaktion angefallenen 7-Phenyl-2,3,4,5 dibenzonorcaradien brachte keine Depression.

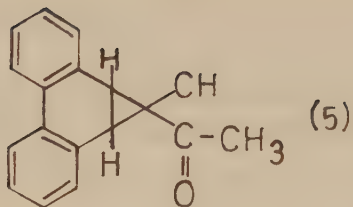
# V. Zusammenfassung

Das bei der Umsetzung von 2,2'-Di-(brommethyl)-diphenyl mit Triphenylphosphin im Molverhältnis 1:2 erhaltene 2,2'-Bis-(triphenyl-phosphoniomethyl) diphenyl-dibromid läßt sich mit geeigneten Basen in das Diphenyl-2,2'-bis-(methylen-triphenyl-phosphoran) (1) überführen, das mit 1,2-Diketonen (2) unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid und Triphenylphosphin zu Dibenzonorcaradien-Derivaten (3) reagiert.

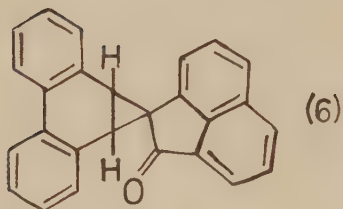


Auf diese Weise wurden folgende Dibenzonorcaradiene dargestellt:

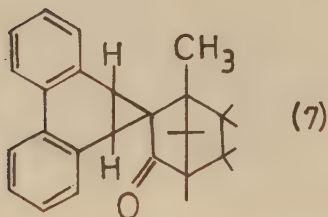




7-Methyl-7-Acetyl  
2,3,4,5-Dibenzonor-  
caradien

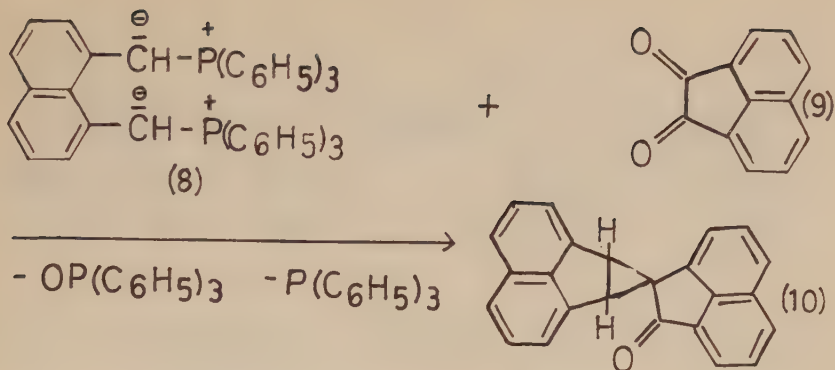


7,7'-Acenaphthenon-  
2,3,4,5-Dibenzonor-  
caradien

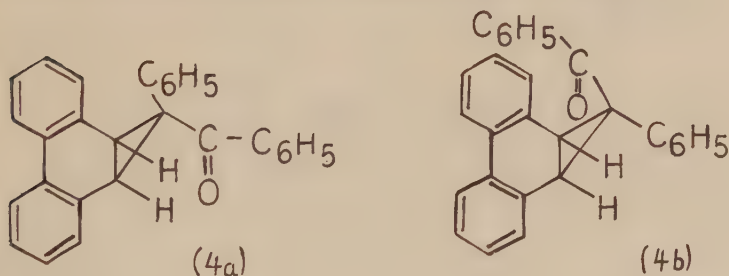


7,7'-Campher-2,3,4,5-  
Dibenzonorcaradien

Setzt man das aus dem entsprechenden Bistriphenylphosphoniumsalz durch Natriumamid entstehende Naphthalin-1,8-bis-(methylen-triphenylphosphoran) (8) mit Acenaphthenchinon (9) um, so gelangt man unter Abspaltung von Triphenylphosphin-oxyd und Triphenylphosphin zu einem Acenaphthylencyclopropanderivat (10).

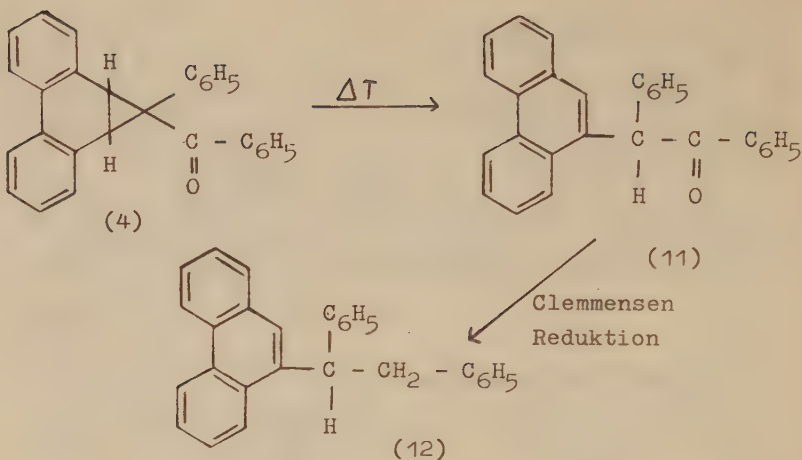


Von den zwei möglichen Isomeren z.B. 4 a und 4 b

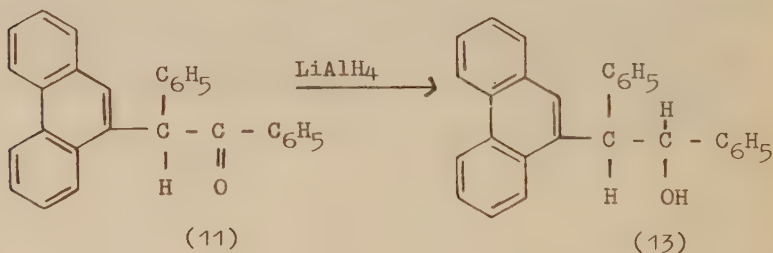


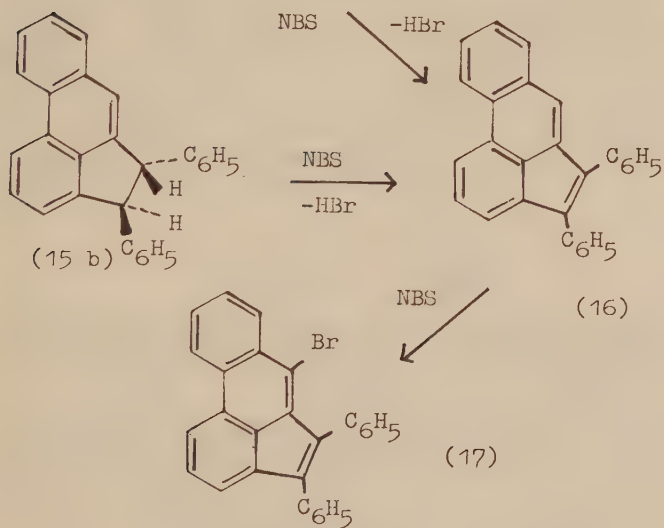
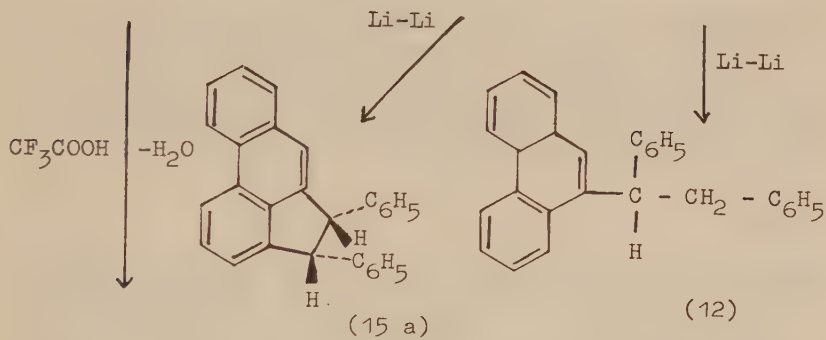
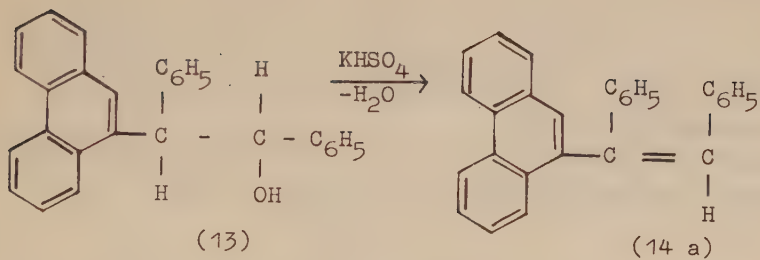
konnte immer nur eine Form isoliert werden, der aufgrund kernresonanzspektroskopischer Lösungsmittelleffekte die Struktur (4 a) zugeordnet werden konnte.

Durch Thermolyse von 7-Phenyl-7-Benzoyl-2,3,4,5-Dibenzonorcaradien (4) erfolgt Isomerisierung zum 9-Phenanthrobenzyl-phenylketon (11), das sich durch Clemmensen Reduktion in 1,2-Diphenyl-2-(9-Phenanthren)äthan (12) überführen läßt.



Durch Reduktion von Phenyl-(9-Phenanthro)benzylketon (11) mit Lithiumalanat entsteht das entsprechende 1-Phenyl-2-(9-Phenanthren) Benzylcarbinol (13), das mit  $\text{KHSO}_4$  zum cis-9-Phenanthrylstilben (14 a) dehydratisiert werden kann. Behandelt man cis-9-Phenanthrylstilben (14 a) mit metallischem Lithium, so wird (12) isoliert. Außerdem tritt Isomerisierung unter Ringschluß zum cis-4,5-Diphenylacephenanthren (15 a) ein, während das trans-4,5-Diphenylacephenanthren (15 b) durch Dehydratisierung von (13) mit Trifluoressigsäure zugänglich ist.

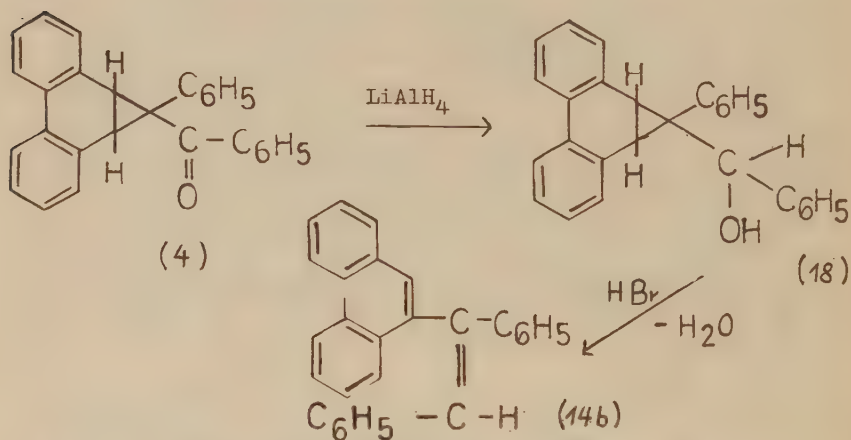




Der Beweis für das Vorliegen zweier Isomere, der cis- und trans-4,5-Diphenylacephenanthrene (15 a und 15 b) konnte durch Dehydrierung dieser Substanzen mit N-Bromsuccinimid erbracht werden. Beide führten zum gleichen 4,5-Diphenylacephenanthrylen (16).

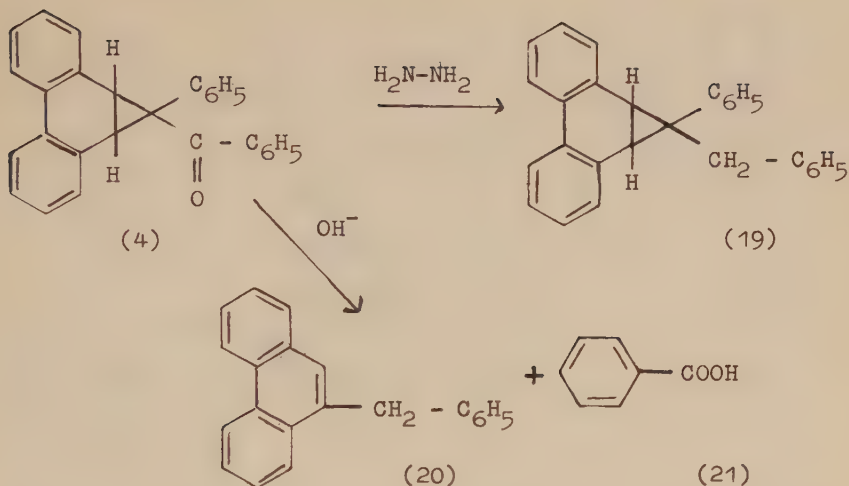
(16) kann mit N-Bromsuccinimid noch weiter zu 6-Brom 4,5-Diphenylacephenanthrylen (17) bromiert werden.

Die Reduktion von 7-Phenyl-7-Benzoyl-2,3,4,5-Dibenzonorcaradien (4) mit Lithiumaluminiumhydrid führt zu 7-Phenyl-7-Hydroxybenzyl-2,3,4,5-Dibenzonorcaradien (18), das durch Bromwasserstoffsäure in der Hitze zum trans-9-Phenanthryl-stilben (14 b) dehydratisiert werden kann.

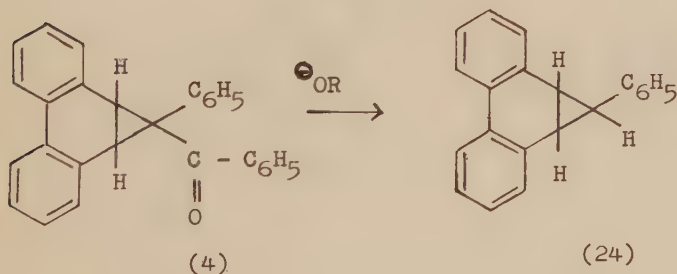


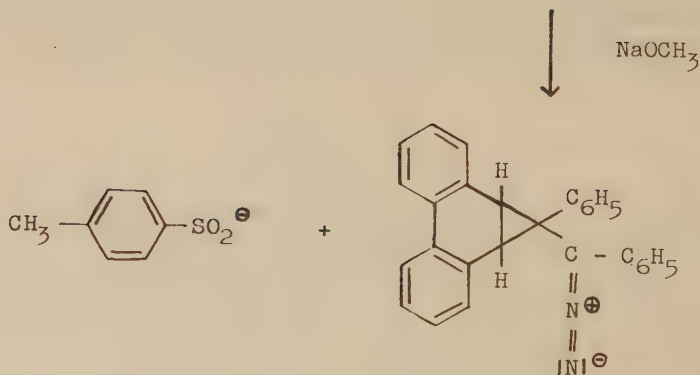
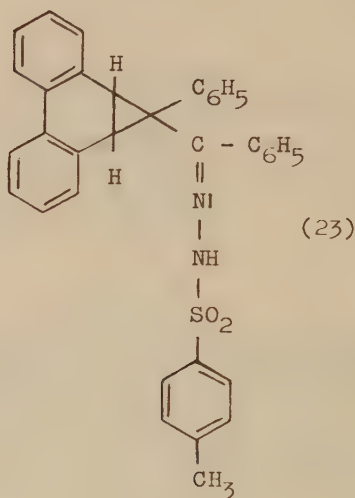
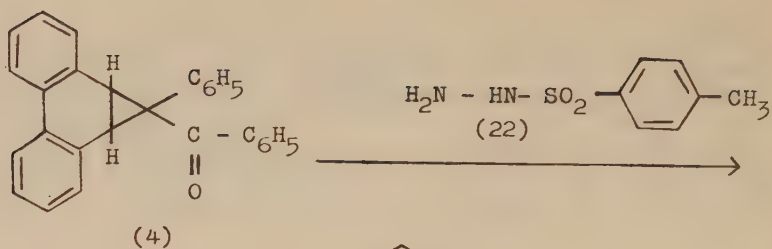
Wie die Aufklärung der Wolff-Kishner Reduktion bei der Umsetzung des Ketons (4) mit Hydrazin ergab, verläuft die Reaktion nach zweierlei Richtungen:

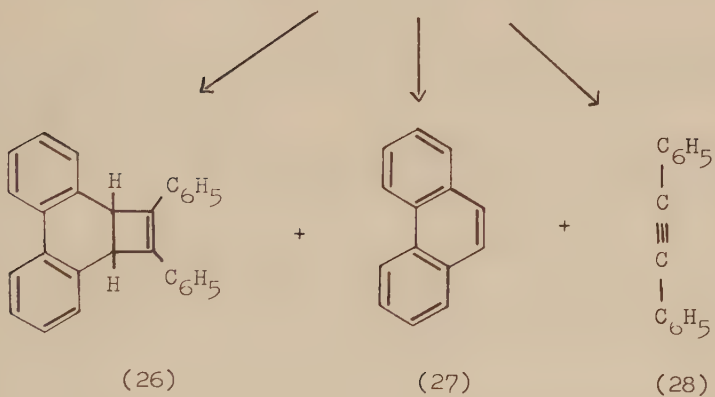
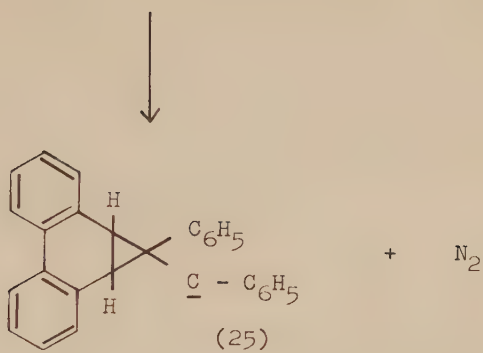
Einerseits entsteht erwartungsgemäß 7-Phenyl-7-Benzyl 2,3,4,5-Dibenzonorcaradien (19), andererseits erfolgt eine Säurespaltung des Ketons (4) intermediär über (11) als Zwischenprodukt unter Bildung von 9-Benzylphenanthren (20) und Benzoessäure (21):



Unterwirft man das aus (4) mit Tosylhydrazin (22) entstehende 7-Phenyl-7-Benzoyl-2,3,4,5-Dibenzonorcaradien-Tosylhydrazon (23) einer Bamford-Stevens-Reaktion, so wird unter Ringerweiterung 1,2-Diphenyl-3,4-dihydrophenanthrocylobuten (26) erhalten. Außerdem liefert die Aufarbeitung neben 7-Phenyl-2,3,4,5 Dibenzonorcaradien (24) durch Zerfall eines intermediär gebildeten Carbens (25) Phenanthren (27) und Diphenylacetylen (28). Die Strukturbeweise erfolgten durch Spektroskopie.









## L e b e n s l a u f

Herbert Morper,  
geboren am 5. 6. 1935 in Bamberg als Sohn des Kaufmanns  
Josef Morper und seiner Ehefrau Gunda, geborene Herold.

Vom September 1941 bis Kriegsende besuchte ich die Volksschule und vom Sommer 1946 bis 1953 das Neue Humanistische Gymnasium in Bamberg.

Im Frühjahr 1953 trat ich in das Neue Humanistische Gymnasium in Nürnberg über, wo ich im Juli 1956 die Reifeprüfung ablegte.

Nach vier Semestern Volkswirtschaft begann ich im Wintersemester 1958/59 das Studium der Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Dort legte ich im Januar 1962 die Diplomchemiker vorprüfung und im Mai 1965 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H. J. Bestmann führte ich von Mai 1965 bis November 1966 die Diplomarbeit aus.









## **Offsetdruck-Fotodruck**

---

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990

---